ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 JANVIER 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur la présence du Westphalien dans les massifs cristallins externes des Alpes françaises.* Note (*) de MM. **Léon Moret**, **Jean Haudour** et **Jean Sarrot-Reynauld**.

La découverte d'*Estheria Simoni* P. Pruvost dans les assises situées au mur de la formation productive de la Mure et de la série inférieure à *Mixoneura ovata* confirme la présence du Westphalien dans cette région où la transgression lacustre s'est manifestée bien avant les mouvements asturiens.

Au cours de ces dernières années nous avons insisté ([1]), ([2]), ([3]) sur l'existence dans les massifs cristallins externes des Alpes françaises et en particulier, dans la chaîne de Belledonne et le dôme de la Mure, d'une série carbonifère schisteuse riche en *Mixoneura* (*Imparipteris*) *ovata*. Cette série, déjà reconnue en certains points de ces massifs par P. Bertrand, a une extension considérable, mais elle ne doit pas être confondue avec la série houillère productive superposée d'âge stéphanien inférieur, dont elle est séparée par un conglomérat extrêmement important et dont la nature varie suivant celle du substratum. Marquant une reprise de la sédimentation après une érosion consécutive à des mouvements orogéniques, les éléments de ce conglomérat et sa pâte sont déterminés par la composition des terrains transgressés. En effet, sur le socle cristallophyllien les galets sont nombreux : micaschistes, gneiss, amphibolites tandis que la pâte est peu abondante; sur les assises inférieures du Houiller les galets de quartz et de schistes ou de grès houillers prédominent et la pâte schisteuse est très abondante.

L'âge stéphanien A ou B de la série productive a été établi d'une manière très nette par A. Bouroz et P. Corsin ([4]) et nos observations confirment ces résultats. Quant à l'âge de la série inférieure, il est westphalien D si

l'on s'en réfère aux définitions de P. Bertrand [5] pour qui cet étage est marqué par l'explosion du genre *Mixoneura* qui disparaît avec lui.

La flore fournie par ces assises est en effet caractérisée par la grande abondance des *Mixoneura* du groupe de l'*ovata* et des *Sphenophyllum majus* et *emarginatum*, par rapport aux espèces telles que *Pecopteris polymorpha*, *P. cyathea*, *P. arborescens*.

Ainsi donc, les mouvements responsables de la formation du conglomérat principal seraient asturiens et la transgression du Carbonifère sur le socle aurait bien débuté dans les massifs cristallins externes au Westphalien supérieur. La présence d'une brèche peu épaisse et à éléments relativement fins à la base de la série inférieure témoigne d'ailleurs d'une transgression pendant une période relativement calme du point de vue orogénique.

Cette brèche ainsi que les éléments de la série carbonifère inférieure, déjà signalés par P. Bertrand au Nord de Belledonne (région de Saint-Gervais-Chamonix) et dans le dôme de la Mure, ont pu être reconnus par nous : aux sommets de la Grande Lance de Domène et de la Grande Lauzière (massif de Belledonne); aux Sagnereaux (dôme de la Mure); au Travers-Banc des Merlins et à la galerie de la Faurie des Houillères du bassin du Dauphiné où la série schisto-gréseuse se complète même d'une petite couche de 15 cm de charbon à mur gréseux et toit de schistes noirs; à Saint-Barthélemy-de-Séchilienne, Oris-en-Rattier, Entraigues, Le Villard d'Entraigues, sur la bordure Est de la Matheysine; aux Rouchoux (montagnes de la Salette); à Aspres-les-Corps et à Beaufin au Sud du dôme de la Mure.

En dehors de la chaîne de Belledonne, ces niveaux à *Mixoneura* se retrouvent dans le massif des Grandes Rousses (le Chambon, arête Ouest du Grand Sauvage) et dans celui de l'Argentera-Mercantour (synclinaux de Férisson Montjoya, de Las Crottas, arêtes de Collet Rous et de Testa Marges).

En tous ces points, la composition lithologique et floristique est identique : série schisto-gréseuse entre deux niveaux conglomératiques où abondent presque uniquement les *Mixoneura* et les Sphénophyllées. Nous retrouvons donc là les caractères du Westphalien D de la Sarre-Lorraine qui avaient permis à P. Bertrand d'assimiler les assises de la Mure et du Gard à celles de la Sarre. Mais certaines de ces déterminations ont été contestées ultérieurement, ce qui pose le problème de la valeur des critères paléontologiques choisis. P. Bertrand rattachait, en effet, au Westphalien D les assises de Molières et le stérile de Gagnières dans le Gard en raison de l'abondance dans ce bassin de la flore à *Mixoneura* qui est associée à une faune limnique surtout riche en *Estheria cebennensis*. Mais P. Pruvost et P. Corsin [6] ont montré qu'étant donné la présence

de *Callipteridium* et l'absence des Marioptéridés au sein des flores de Molières et de celle de Gagnières, celles-ci appartenaient au Stéphanien inférieur. Pour eux la seule présence du genre *Mixoneura* en grande abondance ne suffirait pas à caractériser le Westphalien, les diverses formes : *ovata, sarana, flexuosa* et *neuropteroides* correspondant à une évolution dans le temps entre le Westphalien D et le Stéphanien A.

P. Pruvost et G. Waterlot ont par ailleurs admis (rapport inédit) que l'*Estheria cebennensis* a une extension verticale très importante et se rencontre du Westphalien D au Stéphanien moyen.

P. Guthörl (7) a toutefois montré qu'en Sarre le Westphalien D se caractérise par la présence presque exclusive de *Mixoneura ovata*, la disparition quasi totale des formes westphaliennes (Marioptéridés) et l'apparition en nombre limité de quelques espèces stéphaniennes. Cette composition est, selon H. Bode (8), celle du Westphalien D de toute l'Europe tandis qu'aux États-Unis la flore à *Mixoneura* se poursuivrait jusque dans le Stéphanien inférieur.

L'âge des assises du bassin du Gard est donc incertain, ce qui pourrait laisser planer un doute sur l'âge des séries réputées identiques si les corrélations paléontologiques entre le bassin du Gard et celui de la Mure n'étaient très problématiques tandis que celles de ce dernier bassin et celui de la Sarre-Lorraine sont plus probables.

La série productive de la Mure, très pauvre en *Mixoneura* est, en revanche, très riche en *Estheria cebennensis* qui s'y trouve associée à *Leaia Bœntschi* et *Antraconoia prolifera*, espèces typiquement stéphaniennes.

Cette faune à *Estheria cebennensis* et à *Leaia Bœntschi*, abondante dans les anthracites de Molières, permettrait donc peut-être de relier les assises inférieures du Gard et la série productive de la Mure (Stéphanien inférieur), mais la série inférieure à *Mixoneura* de la Mure, plus ancienne, semble bien être réellement westphalienne puisque sa composition correspond à celle du Westphalien D de la Sarre-Lorraine.

Dans le bassin houiller de la Mure, les assises à *Mixoneura* ne nous ont en effet jamais fourni d'*Estheria cebennensis*. Par contre, une heureuse découverte récente vient apporter une preuve de plus de l'existence du Westphalien dans les massifs cristallins externes des Alpes françaises et cela grâce à un sondage effectué par les Houillères du bassin du Dauphiné dans la zone située à l'Ouest des exploitations actuelles, sondage qui a recoupé sur une grande épaisseur les assises de la série inférieure. Ce sondage (S 581) foré horizontalement en direction de l'Ouest, à partir du Mur du cinquième pendage de la Grande Couche, au niveau 12, a rencontré au-delà de la faille Lory-Est et de la brèche de base de la série stéphanienne une puissante série de sédiments houillers verticaux qu'il

a traversés sur 300 m. Le sondage a été arrêté sans qu'on ait touché le socle cristallophyllien.

Les sédiments sont formés de schistes micacés présentant de loin en loin des passées plus gréseuses. Ces terrains sont très homogènes et renferment d'assez nombreuses empreintes de pinnules de *Mixoneura* ainsi que de nombreux *Sphenophyllum* des groupes de *Sphenophyllum majus* et de *Sph. emarginatum.* L'élément essentiel est la présence à 232 m, dans une carotte de sondage, de moules d'Estheries dont tous les caractères se rattachent à l'espèce *Estheria Simoni* P. Pruvost ([9]), ([10]) caractéristique de l'assise de Bruay, c'est-à-dire du Westphalien C du Nord-Pas-de-Calais.

En effet cette coquille subcirculaire dont une reproduction photographique sera publiée ultérieurement est identique aux figures concernant cette espèce, données par Van der Heide ([11]), E. Defrise-Gussenhoven et A. Pastiels ([12]). Elle peut se décrire, selon la diagnose de P. Pruvost, comme une coquille subcirculaire, peu allongée transversalement et montrant un limbe important dans la région marginale qui se raccorde régulièrement avec le bord antérieur et le bord postérieur. Il s'agirait du type cycladiforme où des côtes assez marquées, sauf dans la région marginale, viennent s'appuyer sur les filets et prennent une allure entrecroisée. Cet aspect est vraisemblablement exagéré par la dessiccation du test chitineux après la mort de l'animal. L'analogie de l'empreinte trouvée et des échantillons provenant de Meeuwen (Campine) et du faisceau de Wilhelmina, en particulier, est frappante.

Ainsi donc la découverte de ce nouveau fossile sous la série productive du dôme de la Mure et sous le conglomérat de base du Stéphanien (analogue à celui de Holz), confirme l'âge westphalien de ces assises, âge qui se dégageait déjà de l'ensemble de la flore recueillie.

On est donc en droit d'admettre que, si les sédiments carbonifères ont commencé à se déposer assez tôt dans la zone briançonnaise, la transgression lacustre s'est développée très vite, l'aire de sédimentation s'étendant peu à peu. Elle aurait même débordé au Westphalien moyen ou supérieur l'emplacement des massifs cristallins externes, ceci depuis la zone du Mont-Blanc jusqu'à celle de l'Argentera-Mercantour. La transgression sur le socle s'est poursuivie jusqu'à l'époque des mouvements asturiens dont les contre-coups se sont fait sentir dans les Alpes externes. Des inversions de reliefs ont alors provoqué un démantèlement énergique du Westphalien qui n'a subsisté que dans les zones déprimées. Peu à peu, la sédimentation s'est rétablie avec le dépôt des conglomérats qui marquent le début de la transgression stéphanienne dans la zone des massifs cristallins externes et l'analyse des faciès et leur répartition dans ces différentes zones montre bien que, durant le Carbonifère, l'aire de subsidence s'est déplacée des zones internes des Alpes vers les zones externes où le

Stéphanien est plus développé et où la formation de couches de charbon importantes et régulières semble avoir été plus générale.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) L. Moret, *C. R. Somm. Soc. géol. Fr.*, 1945, p. 58.

(2) J. Sarrot-Reynauld et J. Haudour, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2381.

(3) J. Haudour et J. Sarrot-Reynauld, 4e *Congrès Inter. Strat. Carb.*, Heerlen, 1958 (sous presse).

(4) A. Bouroz et P. Corsin, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 2035.

(5) P. Bertrand, *Comptes rendus*, **170**, 1920, p. 331; **183**, 1926, p. 1349; *Congrès Inter. Strat. Carb.*, Heerlen, 1937, p. 65.

(6) P. Pruvost et P. Corsin, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1284.

(7) P. Guthorl, 4e *Congrès Inter. Strat. Carb.*, Heerlen, 1958 (sous presse).

(8) H. Bode, 4e *Congrès Inter. Strat. Carb.*, Heerlen, 1958 (sous presse).

(9) P. Pruvost, *Mém. Carte géol. dét. France*, Paris, 1919.

(10) G. Waterlot, *Étude des Gîtes minéraux de France*, Lille, 1934.

(11) S. Van der Heide, *Mededelingen van de geologische Stichting*, série C IV 3, n° 5.

(12) E. Defrise, Gussenhoven et A. Pastiels, *Publ. Assoc. Études paléont. Houill.*, Bruxelles, n° 31, 1957.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble et Service géologique des Houillères du bassin du Dauphiné.)

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

par M. **André Danjon**, un volume des *Procès-verbaux des séances* du Comité international des Poids et Mesures dont il est le Président, 2e série, Tome 26-B : *Sessions de 1957 des Comités consultatifs*;

par M. **Henri Humbert**, deux fascicules de la *Flore de Madagascar et des Comores* qu'il dirige : 97e famille : *Connaracées;* 158e famille : *Cornacées;* 158e *bis* famille : *Alangiacées,* par Mlle Monique Keraudren.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Robert Courrier** :

Problèmes de la vie, par Max Aron.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Physique en remplacement de M. *Frédéric Joliot*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour
Nombre de votants	66	66	67
	Nombre de suffrages		
M. Jean-Jacques Trillat	23	33	41
M. Pierre Auger	10	16	19
M. René Lucas	9	7	3
M. Yves Le Grand	8	2	1
M. Alfred Kastler	7	8	3
M. Jean Lecomte	6		
M. Marcel Pauthenier	3		

M. **Jean-Jacques Trillat**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

M. **Georges Teissier** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. *Maurice Caullery*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. *Catalogue général* des publications et une série de celles-ci ;

2° Les Conférences du Palais de la Découverte. *Aspects de la mathématisation*, par M. Georges Bouligand ;

3° id. *Une mécanique ondulatoire en mécanique rationnelle*, par M. Jean Loiseau ;

4° id. *L'épuration extra-rénale*, par M. Maurice Dérot ;

5° id. *Associations d'organes et de tumeurs en culture « in vitro »*, par M. Étienne Wolff ;

6° *Fonctionnement et protection des réseaux de transport d'électricité*. Leçons professées à l'École supérieure d'électricité, par Pierre Henriet. Préface de M. Pierre Ailleret ;

7° Claude Berge. *Théorie des graphes et ses applications ;*

8° Académie des sciences de Biélorussie. *Drevnepaleozoïskie otlojenija Belorussii* (*Sédiments paléozoïques anciens de la Biélorussie*), par A. S. Makhnatch ;

9° id. *Torfjano-bolotnye potchvy BSSR i ikh plodorodie* (*Les sols de tourbe et de marécage de la Biélorussie et leur fertilité*), par I. S. Lupinovitch et T. F. Golub ;

10° id. *Metody rastchetov osnovaniï i fundamentov* (*Promychlennœ i grajdanskœ stroitel'stvo*) (*Méthodes de calculs des bases et fondations* (*Constructions industrielles et civiles*)), par E. F. Vinokurov ;

11° id. Institut de construction et d'architecture. *Sbornik nautchnykh rabot* (*Recueil de travaux scientifiques*), n° 1 ;

12° *Revista de la Universidad del Zulia* (Maracaibo). Segunda epoca. Ano 1, n° 1.

Il signale également plusieurs Ouvrages multicopiés :

1° Faculté des sciences de Paris. Mathématiques approfondies 1957-1958. *Fondements de la géométrie algébrique*, par CLAUDE CHEVALLEY;

2° id. Séminaire P. Dubreil, M.-L. Dubreil-Jacotin et C. Pisot, 11e *année :* 1957-1958. *Algèbre et théorie des nombres*. Volumes I et II;

3° id. *Séminaire de mécanique analytique et de mécanique céleste* dirigé par Maurice Janet. 1re *année :* 1957-1958;

4° id. *Séminaire de théorie du potentiel* dirigé par Marcel Brelot et Gustave Choquet. 1re *année :* 1957;

5° École Normale Supérieure. Séminaire Henri Cartan. 9e *année :* 1956-1957. *Quelques questions de topologie;*

6° id. Séminaire C. Chevalley. 2e *année :* 1958. *Anneaux de Chow et applications*.

ALGÈBRE. — *Sur deux équations trinomes.*

Note de M. **MAURICE PARODI**, présentée par M. Henri Villat.

1. Considérons l'équation entière

$$f(z) = z^n + a_{n-1}z + a_n = 0. \tag{1}$$

On sait que si

$$|a_{n-1}| > 1 + |a_n|, \tag{2}$$

cette équation possède une racine et une seule de module inférieur à l'unité. Nous nous proposons, sous l'hypothèse (2), de donner une expression de cette racine que nous désignerons par X.

On a, ainsi qu'il est connu,

$$X = \frac{1}{2\pi i}\int_{C\nearrow} z\frac{f'(z)}{f(z)}\,dz = \frac{1}{2\pi i}\int_{C\nearrow} z\,\frac{nz^{n-1} + a_{n-1}}{z^n + a_{n-1}z + a_n}\,dz, \tag{3}$$

l'intégrale étant prise dans le sens direct, le long du cercle unité C.

Or, la relation (3) peut se mettre sous la forme

$$X = \frac{1}{2\pi i}\,\frac{1}{a_{n-1}}\int_{C\nearrow} \frac{nz^{n-1} + a_{n-1}}{1 + \dfrac{a_n + z^n}{a_{n-1}z}}\,dz;$$

comme, sur le cercle unité C,

$$\left|\frac{a_n + z^n}{a_{n-1}z}\right| < 1,$$

il est légitime d'écrire

$$X = \frac{1}{2\pi i}\,\frac{1}{a_{n-1}}\int_{C\nearrow}(nz^{n-1} + a_{n-1})\left[1 - \frac{a_n + z^n}{a_{n-1}z} + \ldots + (-1)^k\frac{(a_n + z^n)^k}{a_{n-1}^k z^k} + \ldots\right]dz.$$

Le calcul montre que la plupart des intégrales s'évanouissent et, qu'en définitive, on a

$$X = \frac{n}{a_{n-1}}\left[(-1)^n \frac{a_n^n}{a_{n-1}^n} + (-1)^{2n} C_{2n}^1 \frac{a_n^{2n-1}}{a_{n-1}^{2n}} + (-1)^{3n} C_{3n}^2 \frac{a_n^{3n-2}}{a_{n-1}^{3n}} + \ldots\right]$$
$$+\left[-\frac{a_n}{a_{n-1}} + (-1)^{n+1} C_{n+1}^1 \frac{a_n^n}{a_{n-1}^{n+1}} + (-1)^{2n+1} C_{2n+1}^2 \frac{a_n^{2n-1}}{a_{n-1}^{2n+1}} + \ldots\right].$$

Compte tenu de (2), il suffit dans bien des cas de calculer un petit nombre de termes des développements précédents, pour obtenir une valeur satisfaisante de X.

2. Soit l'équation entière

(4) $$z^n + a_1 z^{n-1} + a_n = 0.$$

Si

(5) $$|a_1| > 1 + |a_n|$$

cette équation possède une racine et une seule de module supérieur à l'unité, soit X' cette racine; sa valeur est

$$X' = -a_1 - \sigma,$$

σ étant la somme des $(n-1)$ racines de (4) de module plus petit que l'unité.

Tout revient à calculer σ.

Or

$$\sigma = \frac{1}{2\pi i}\int_{C\nearrow} z\,\frac{nz^{n-1} + (n-1)a_1 z^{n-2}}{z^n + a_1 z^{n-1} + a^n}\,dz,$$

C étant le cercle unité décrit dans le sens direct.

Puisque, compte tenu de (5), on a sur le cercle unité C

$$\left|\frac{a_n + z^n}{a_1 z^{n-1}}\right| < 1,$$

on peut opérer comme plus haut. Tous calculs faits, après intégration du développement en série, il vient

$$\sigma = \frac{n}{a_1}\left[(-1)^n \frac{n a_n}{a_1} + C_{2n}^1 \frac{a_n^2}{a_1^{2n}} + (-1)^{3n} C_{3n}^2 \frac{a_n^3}{a_1^{3n}} + \ldots\right]$$
$$+(n-1)\left[-\frac{1}{a_1} + (-1)^{n+1} C_{n+1}^1 \frac{a_n}{a_1^{n+1}} + (-1)^{2n+1} C_{2n+1}^2 \frac{a_n^2}{a_1^{2n+1}}\right.$$
$$\left. + (-1)^{3n+1} C_{3n+1}^3 \frac{a_n^3}{a_1^{3n+1}} + \ldots\right].$$

Là encore, le calcul d'un petit nombre de termes des développements qui interviennent, conduit souvent à une évaluation suffisamment approchée de σ, donc de X'.

ALGÈBRE. — *Sur les sous-demi-groupes nets d'un côté, minimaux, d'un demi-groupe.* Note (*) de M. **Pierre Lefebvre**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans un demi-groupe, les sous-demi-groupes nets à droite minimaux sont aussi des complexes nets à droite minimaux. La condition $sS = \{s\}$, $\forall s \in S$, est nécessaire et suffisante pour que le complexe net à droite S soit un sous-demi-groupe net à droite minimal. Un sous-demi-groupe net à droite minimal est l'ensemble des idempotents d'un idéal à gauche minimal ([2]).

1. Un complexe H d'un demi-groupe D est net à droite si $\forall a \in D$, $\exists x \in D$ vérifiant $ax \in H$. Un tel complexe est minimal s'il ne contient aucun complexe net à droite différent de H.

Nous étudions dans cette Note les relations entre deux propriétés *a priori* distinctes d'un sous-demi-groupe S de D.

(A) S est un sous-demi-groupe et un complexe net à droite minimal;

(B) S est un sous-demi-groupe net à droite minimal, c'est-à-dire ne contient aucun sous-demi-groupe net à droite différent de S.

Il est immédiat que (A) entraîne (B). Mais l'implication réciproque n'est pas évidente; nous démontrons qu'elle est vraie et nous en déduisons des conditions d'existence et la structure des sous-demi-groupes nets (à gauche ou à droite) minimaux de D.

Nous supposons que *le demi-groupe* D *est sans zéro*, les résultats étant autrement triviaux. Le cas avec zéro sera étudié ultérieurement.

Théorème 1 ([1]). — *Pour qu'un complexe net à droite* K *d'un demi-groupe* D *soit minimal, il faut et il suffit qu'on ait, pour tout* $k \in K$, $k(K \cdot\!\cdot k) = \{k\}$ où $K \cdot\!\cdot k$ *représente le résiduel à droite de* K *par un élément quelconque* $k \in K$.

Ce théorème et la relation $S \subseteq S \cdot\!\cdot s$, $\forall s \in S$, valable pour tout sous-demi-groupe S, entraînent :

Théorème 2. — *Si un sous-demi-groupe* S *d'un demi-groupe* D *est un complexe net à droite minimal, on a* $sS = \{s\}$, $\forall s \in S$ (*s est permis à droite dans* S).

Théorème 3. — *Si* S *est un complexe net à droite de* D, *et si* $\forall s \in S$, $sS = \{s\}$, S *est un sous-demi-groupe et un complexe net à droite minimal de* D, *et par conséquent un sous-demi-groupe net à droite minimal.*

On démontre que la condition $s(S \cdot\!\cdot s) = \{s\}$, $\forall s \in S$, est vérifiée en multipliant à gauche par s l'égalité $sx = s_1$; $s, s_1 \in S$, qui exprime que $x \in S \cdot\!\cdot s$.

2. Nous établissons dans ce paragraphe qu'un sous-demi-groupe net à droite minimal est un complexe net à droite minimal.

Lemme 1. — *Si un sous-demi-groupe* S *de* D *est sous-demi-groupe net à droite minimal, la division à gauche est possible dans* S.

s étant un élément quelconque de S, le sous-demi-groupe Ss est contenu dans S et est net à droite dans D; d'après l'hypothèse de minimalité, on a $Ss = S$, qui exprime que la division à gauche est possible dans S.

LEMME 2. — *Si un sous-demi-groupe de D est sous-demi-groupe net à droite minimal, et si* $ss_1 = s$ *pour un couple d'éléments* s, $s_1 \in S$, *on a* $s's_1 = s'$ *pour tout* $s' \in S$, *autrement dit* s_1 *est élément-unité à droite dans* S.

D'après le lemme 1, il existe $s'' \in S$ tel que $s''s = s'$. Multiplions à droite cette égalité par s_1 : nous obtenons $s's_1 = s''ss_1 = s''s = s'$.

THÉORÈME 4. — *Si un sous-demi-groupe* S *d'un demi-groupe* D *est sous-demi-groupe net à droite minimal, on* $sS = \{s\}$, $\forall s \in S$.

Soit s un élément quelconque de S; nous supposons : $sS \neq \{s\}$. Il existe donc un $s_1 \in S$ vérifiant $ss_1 \neq s$. Le complexe $S - s$ est net à droite (1). Nous avons l'alternative suivante : ou bien (A_1) *Pour tout* $s_1 \in S$ *on a* $ss_1 \neq s$; ou bien (A_2) *Il existe* $s_1 \in S$ *tel que* $ss_1 = s$. Nous montrons que, dans chaque cas, on arrive à une contradiction, en construisant un sous-demi-groupe net à droite strictement contenu dans S.

(A_1) *Pour tout* $s_1 \in S$ *on a* $ss_1 \neq s$. Si $S - s$, net à droite, est un sous-demi-groupe, la contradiction est établie. Sinon, il existe dans $S - s$ deux éléments s_0, s'_0 vérifiant $s_0 s'_0 = s$. Soit $S^\star$ l'ensemble des éléments $s^\star \in S$ vérifiant la condition : $s^\star s_1 \neq s$ pour tout $s_1 \in S$. On montre successivement que $S^\star$ n'est pas vide, que c'est un sous-demi-groupe, que $S^\star$ n'est pas égal à S, que $S^\star$ est net à droite. La contradiction avec l'hypothèse de minimalité est alors établie.

(A_2) *Il existe* $s_1 \in S$ *vérifiant* $ss_1 = s$. Soit S_1 l'ensemble des éléments $s_1 \in S$ tels que $ss_1 = s$; on montre, comme en (A_1), que S_1, non vide, est un sous-demi-groupe net à droite dans D, strictement contenu dans S.

COROLLAIRE 1. — *Tout sous-demi-groupe net à droite minimal est un complexe net à droite minimal.*

COROLLAIRE 2. — *Pour qu'un complexe net à droite* K *d'un demi-groupe* D *soit un sous-demi-groupe net à droite minimal, il faut et il suffit que l'on ait* $kK = \{k\}$ *pour tout* $k \in K$.

3. Nous supposons dans ce paragraphe que D contient à la fois des complexes nets à droites minimaux et des complexes nets à gauche minimaux. Nous connaissons alors (2) la structure du sous demi-groupe N, réunion commune des complexes nets (à gauche ou à droite) minimaux. C'est un demi-groupe complètement simple (3) somme des idéaux (à gauche ou à droite) minimaux de D. N est aussi somme de groupes isomorphes que nous représenterons par $G_{i,j}$ $i \in I$; $j \in J$; I, J ensembles d'indices. Tout idéal à gauche minimal L_j et tout idéal à droite R_i peuvent être représentés par

$$L_j = \sum_{i \in I} G_{i,j}, \qquad R_i = \sum_{j \in J} G_{i,j} \qquad \text{et} \qquad N = \sum_{j \in J} L_j = \sum_{i \in I} R_i = \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} G_{i,j}$$

LEMME 3. — *Tout sous-demi-groupe net à droite minimal* S *est contenu dans un idéal à gauche minimal de* D, *unique.*

S, complexe net à droite minimal, est contenu dans N. S coupe au moins un

idéal à gauche minimal L_j. Soit $s \in S \cap L_j$; on a $Ss \subseteq L_j$ et $Ss = S$ d'après le lemme 1; d'où $S \subseteqq L_j$. L'unicité résulte du fait que les L_j sont disjoints.

THÉORÈME 5. — *Un sous-demi-groupe net à droite minimal* S *de* D *est l'ensemble des idempotents de l'idéal à gauche le contenant.*

Soit $E = \{e_{i,j}\}_{i \in I}$ l'ensemble des idempotents de l'idéal à gauche minimal L_j contenant S. La relation $sS = \{s\}$, $\forall s \in S$, entraîne que tous les éléments de S sont idempotents, d'où $S \subseteqq E$. On montre ensuite que E est un sous-demi-groupe et un complexe net à droite minimal, donc un sous-demi-groupe net à droite minimal, d'où $S = E$.

4. Nous démontrons maintenant que, réciproquement :

THÉORÈME 6. — *Si un demi-groupe* D *contient des sous-demi-groupes nets à droite minimaux, il contient à la fois des complexes nets à droite minimaux et des complexes nets à gauche minimaux.*

Il suffit de démontrer que D contient des idéaux à gauche minimaux. Un sous-demi-groupe net à droite minimal S est un ensemble d'idempotents contenu dans la réunion des idéaux à droite minimaux [2]. Donc tout idéal à droite minimal de D contient au moins un idempotent. Ce qui entraîne [4] l'existence d'idéaux à gauche minimaux.

5. Les résultats des paragraphes 3 et 4 permettent finalement d'énoncer :

THÉORÈME 7. — *Pour qu'un demi-groupe contienne des sous-demi-groupes nets d'un côté minimaux, il faut et il suffit qu'il admette des complexes nets à droite minimaux et des complexes nets à gauche minimaux.*

Le théorème 5 donne la structure d'un sous-demi-groupe net à droite minimal. On voit en outre que le nombre (cardinal) des sous-demi-groupes nets à droite minimaux, par exemple, est égal à celui des idéaux à gauche minimaux, qui est aussi celui des éléments d'un complexe net à gauche minimal. On a évidemment les résultats symétriques.

Remarque. — Dans un homogroupe, N est un groupe : donc un homogroupe possède un seul sous-demi-groupe net minimal, qui est l'élément-unité de N, élément unitif [5] de l'homogroupe.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) P. DUBREIL, *Quelques problèmes d'Algèbre liés à la Théorie des demi-groupes. Colloque d'Algèbre supérieure*, Bruxelles, 1956.

(2) P. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 393.

(3) D. REES, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 36, 1940, p. 387-400.

(4) S. SCHWARZ, *Czechoslovak Math. J.*, 76, 1951, p. 41-53.

(5) G. THIERRIN, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 83, 1955, p. 103-159.

TOPOLOGIE. — *Pyramides topologiques. Applications à l'analyse.* Note de

Mlle ANDRÉE BASTIANI, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Définition des pyramides topologiques, étude particulière dans le cas d'un espace vectoriel topologique muni d'une base topologique et applications à l'analyse.

Soit E un espace vectoriel topologique.

Définition 1. — Une *pyramide topologique* P de E est l'adhérence pour la topologie donnée sur E d'une pyramide convexe ([1]) de E (pour la topologie fine sur E).

En particulier, toute pyramide convexe est une pyramide topologique pour toutes les topologies plus fines que la topologie localement convexe la moins fine qui rend les formes linéaires continues.

1. *Pseudo-bases algébriques.* — Soit Ω une famille de formes linéaires définies sur un espace vectoriel E.

Définition 1. — Une famille de formes linéaires est *incompatible* si o est le seul vecteur qui annule toutes les formes.

Définition 2. — Une famille (ω_i) de formes linéaires est *irréductible* s'il existe $x \in \mathrm{E}$ et un indice i_0 tels que $\langle x, \omega_{i_0} \rangle \neq 0$ et $\langle x, \omega_i \rangle = 0$ pour tout $i \neq i_0$.

Définition 3. — Deux familles de formes linéaires sont *équivalentes* si les vecteurs qui annulent toutes les formes de chaque famille coïncident.

A une famille de formes linéaires (ω_i), $i \in \mathrm{I}$, incompatible et irréductible, est associée la famille des vecteurs (e_i) tels que

$$\langle e_i, \omega_i \rangle = 1,$$
$$\langle e_i, \omega_j \rangle = 0 \qquad (j \neq i, \; i \in \mathrm{I}).$$

Une telle famille de vecteurs sera appelée *pseudo-base* associée à la famille Ω.

On peut se demander si de toute famille de formes on peut extraire une famille irréductible équivalente; la réponse est négative comme le montre l'exemple suivant :

Soit E un espace vectoriel de dimension infinie ayant une base algébrique (P_n) où $n = 1, 2, \ldots$; la famille des formes linéaires f_i sur E telles que

$$\langle \mathrm{P}_n, f_i \rangle = (\mu_i)^n \qquad (i = 1, 2, \ldots, \mu_i \neq \mu_j \text{ si } i \neq j),$$

est une famille incompatible qui ne contient aucune famille incompatible et irréductible équivalente.

2. *Pseudo-bases et bases topologiques.* — Soit E un espace vectoriel topologique. On dit qu'une famille (e_i), $i \in \mathrm{I}$, d'éléments de E est une *pseudo-base topologique* si elle peut s'identifier à la pseudo-base associée à une famille Ω, (ω_i) $t \in \mathrm{I}$, de formes linéaires *continues* sur E.

A tout point x de E, on associera les nombres $x_i = \langle x, \omega_i \rangle$ qui seront appelés ses *coordonnées*. Deux points différents auront des coordonnées différentes. Une pseudo-base topologique n'est pas nécessairement un système total ([2]).

Soit (e_i) une pseudo-base de E; E' le sous-espace vectoriel engendré par les vecteurs (e_i); S' le cône convexe engendré par ces mêmes vecteurs, S l'ensemble des points x tels que

$$\langle x, \omega_i \rangle \geqq 0 \qquad \text{pour tout } i \in \mathrm{I},$$

S est un cône fermé qui contient l'adhérence de S' et S' est une pyramide simpliciale de E'.

Définition 2. — On appelle *base topologique* de E toute pseudo-base topologique (e_i) telle que pour tout point $x \in E$ la famille $(x_i e_i)$ soit sommable et ait pour somme x.

Il en résulte que toute base topologique est une famille totale et que toute égalité $\sum a_i e_i = \sum x_i e_i$ entraîne $a_i = x_i$ pour tout i.

PROPOSITION. — *Dans tout espace vectoriel métrisable, il y a identité entre les bases topologiques et les familles qui sont totales et topologiquement libres* (²).

Exemples. — Toute base algébrique est une base topologique pour la topologie fine. Dans un espace de Hilbert, toute base orthonormale est une base topologique.

Si une pseudo-base topologique (e_i) est une base topologique, S est l'adhérence de S'; c'est donc une pyramide topologique, enveloppe fermée convexe de l'ensemble de ses arêtes, que nous appellerons *pyramide simpliciale topologique*. En général, S n'est pas une pyramide convexe.

THÉORÈME. — *Tout point de* S' *a la même facette dans* S *et dans* S'; *en particulier les arêtes de* S' *sont arêtes de* S. *Le sous-espace fermé engendré par la facette d'un point x quelconque de* S *est l'intersection des hyperplans :*

$$\langle x, \omega_i \rangle = 0$$

qui le contiennent.

COROLLAIRE. — *Toute pyramide topologique, adhérence d'une pyramide convexe contenue dans* S' *est l'enveloppe convexe fermée de l'ensemble de ses arêtes.*

3. *Théorème fondamental et théorème de Rosenbloom généralisé.* — Supposons maintenant que $(e_i)i \in I$ soit une base topologique d'un espace vectoriel topologique E.

THÉORÈME. — *Soit* $C = H \cap S$, *où* H *est un sous-espace fermé de codimension finie; soit* $C' = H \cap S'$; *alors :* $C = \overline{C'}$; C *est une pyramide topologique, enveloppe fermée convexe de l'ensemble de ses arêtes; celles-ci sont les arêtes de* C'. *De plus l'intersection de* C *et d'une famille finie de demi-espaces est une pyramide topologique* C_1, *adhérence de l'intersection* C'_1 *de la famille des demi-espaces avec* C' : C_1 *est l'enveloppe fermée convexe de l'ensemble de ses arêtes, lesquelles sont contenues dans* C'_1.

Démonstration. — On utilisera le fait que tout sous-espace fermé d'appui extrême de S est l'intersection d'hyperplans :

$$\langle x, \omega_j \rangle = 0 \qquad (j \in J \subset I).$$

Remarque. — Il serait intéressant de démontrer la conjecture suivante : si H est l'adhérence d'un sous-espace de E', alors $\overline{S' \cap H} = S \cap H$.

Du théorème précédent, on déduit :

Corollaire (*Théorème de Rosenbloom généralisé*). — *Si l'ensemble* P, *intersection de* S *et de l'ensemble des x tels que*

$$\langle x, f_i \rangle = a_i \qquad (1 \leq i \leq k),$$
$$\langle x, f_i \rangle \leq a_i \qquad (k < i \leq m)$$

est pseudo-borné, c'est un polyèdre topologique, enveloppe fermée convexe de l'ensemble de ses points extrémaux, lesquels ont au plus m coordonnées différentes de zéro.

Ce corollaire a été démontré dans le cas de l'espace des séries absolument sommables $L^1(N)$ par Rosenbloom ([3]), sans considération de polyèdres ni de pyramides.

Corollaire. — *Si* P *est défini comme dans le corollaire précédent, il contient toujours un point extrémal même s'il n'est pas pseudo-borné.*

4. *Applications des théorèmes précédents.* — Le théorème précédent a de nombreuses conséquences ; dans les espaces de Hilbert, il conduit à des résultats relatifs aux développements de fonctions ; en particulier il permet de retrouver des théorèmes analogues à ceux de Bernstein sur les fonctions périodiques.

Indiquons seulement à titre d'exemple des problèmes qu'on peut résoudre de cette manière sur les fonctions analytiques :

Soit E l'espace des fonctions analytiques sur $[0, 1[$ qui possèdent un prolongement analytique sur le disque ouvert $|z| < 1$; munissons E de la topologie de la convergence uniforme sur tout compact pour les fonctions et toutes leurs dérivées ; les fonctions x^n forment une base topologique de E. Soit S l'ensemble des fonctions analytiques réelles absolument monotones sur $[0, 1[$; S' sera l'ensemble des polynomes à coefficients positifs. Il existe de nombreuses formes linéaires continues sur E ; en particulier toute distribution (au sens de L. Schwartz) à support compact contenu dans $[0, 1[$ induit une forme linéaire continue sur E. L'ensemble des fonctions de S qui annulent un nombre fini de telles formes T_i est une pyramide topologique, enveloppe fermée convexe de l'ensemble de ses arêtes, lesquelles correspondent à des polynomes. L'intersection de cette pyramide avec une famille finie de sous-espaces :

$$T_\alpha(f) \leq c_\alpha$$

sera un polyèdre topologique. Toute forme linéaire continue qui atteint son extremum sur un tel polyèdre l'atteint en un polynome.

([1]) *Voir* A. Bastiani, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1943 et *Séminaire Ehresmann*, 1957-1958, p. 19-01-19-46.

([2]) Bourbaki, *Espaces vectoriels topologiques*, chap. I-II-III.

([3]) *Bull. Soc. Math. Fr.*, 1951-1952.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Développements sur une théorie axiomatique des fonctions surharmoniques.* Note de Mme **Rose-Marie Hervé**, présentée par M. Paul Montel.

On poursuit l'étude axiomatique de M. Brelot [1], en donnant un théorème d'approximation des fonctions continues par des différences de potentiels finis continus, et un théorème de décomposition des fonctions surharmoniques; cela permet d'étendre des résultats de la théorie classique et, en particulier, de montrer que tout potentiel extrémal a un support ponctuel.

Nous reprenons l'axiomatique de M. Brelot, en supposant l'espace Ω à base dénombrable, les axiomes 1, 2, 3, 4′ [2], et l'existence d'un potentiel >0 dans Ω (donc d'un potentiel fini continu $p_0>0$ dans Ω).

I. 1. Soit C (resp. C^+) l'ensemble des fonctions finies (resp. finies ≥ 0), continues dans Ω, à support compact; H (resp. H^+) l'ensemble des différences (resp. différences ≥ 0) de deux potentiels finis continus dans Ω, égaux en dehors d'un compact.

Lemme 1. — *Toute fonction continue sur un compact de Ω peut être approchée, uniformément sur ce compact, par des différences de deux potentiels finis continus dans Ω.*

C'est une application du théorème de Stone, basée sur le fait suivant : si u est une différence de deux potentiels, même quelconques, et alors définie q-p dans Ω, u^+, u^- et $|u|$ sont de même nature [3].

Lemme 2. — *Étant donné un compact $K\subset\Omega$ et un voisinage ω de K, on peut trouver $u\in H^+$, nul hors de ω, $u>0$ sur K.*

On applique le lemme 1 (Note IV) à un ouvert convenable de ω.

Théorème 1. — *Étant donné $f\in C^+$, nul hors du compact K, un voisinage ω de K et $\varepsilon>0$, il existe $u\in H^+$, nul hors de ω, tel que $|u-f|<\varepsilon$ dans Ω.*

Application au problème de Dirichlet. — Comme dans le cas classique, on en déduit un théorème de résolutivité déjà obtenu autrement (Note IV) : Soit un ouvert $\omega\subset\overline{\omega}\subset\Omega$; si f est finie continue sur $\dot{\omega}$, $\underline{H}^{\omega}_f=\overline{H}^{\omega}_f$.

2. Lemme 3. — *$\hat{R}^E_v$ est fonction additive de v.*

Théorème 2. — *Étant donné un ensemble E et un point x, il existe une mesure de Radon $\mu^E_x>0$ sur Ω, telle que pour toute fonction v surharmonique ≥ 0 dans Ω :*

$$\hat{R}^E_v(x)=\int v\,d\mu^E_x.$$

Le théorème 1 montre que H est un sous-espace positivement riche de C. x étant fixé dans Ω, et $p-p'$ décrivant H, $\hat{R}^E_p(x)-\hat{R}^E_{p'}(x)$ est une forme linéaire définie dans H, et ≥ 0 dans H^+. Elle est donc prolongeable, de façon

unique, suivant une mesure >0 de Radon, μ_x^E sur Ω, et

$$\hat{R}_p^E(x) - \hat{R}_{p'}^E(x) = \int (p - p')\, d\mu_x^E.$$

3. Lemme 4. — *Il existe une fonction surharmonique* $V > 0$ *et continue dans* Ω, *telle que, pour tout* $y \in \Omega$, *l'effilement d'un ensemble* E *au point* y *soit équivalent à* $\hat{R}_V^E(y) < V(y)$.

Théorème 3. — *L'ensemble des points de* Ω *où un ensemble* E *est effilé est un* F_σ *de* μ_x^E*-mesure nulle, quel que soit* $x \in \Omega$.

Lemme 5. — *Soit* P *un potentiel fini continu dans* Ω, p *un potentiel* $\leq$ P *dans* Ω, *et* A *l'ensemble où* $p = P$. *Alors, pour tout ensemble* $E \supset \complement A$: $\hat{R}_P^E = \hat{R}_p^E$ *dans* A.

Théorème 4. — *L'ensemble des points de* Ω, *autres que* x, *où* $\complement E$ *est effilé, est de* μ_x^E*-mesure nulle, quel que soit* $x \in \Omega$ (4).

4. Remplaçons, dans ce paragraphe, l'axiome 3 par l'axiome 3′, ce qui permet de donner une représentation intégrale unique des potentiels : $p(x) = \int w(x)\, d\nu_p(w)$, où ν_p est une mesure >0 de Radon sur $\mathcal{E}^+_{x_0, \omega_0}$, portée par les potentiels extrémaux, et qu'on appellera mesure associée à p.

Théorème 5. — *Soit* p *un potentiel, dont la mesure associée est* ν_p; *alors*

$$\hat{R}_p^E(x) = \int \hat{R}_w^E(x)\, d\nu_p(w).$$

Cela résulte du théorème 2 et de la semi-continuité inférieure de $(w, x) \to w(x)$ dans $\mathcal{E}^+_{x_0, \omega_0} \times \Omega$.

II. 1. Théorème 6. — *Étant donné une fonction* v *surharmonique* >0 *dans* Ω *et un ouvert* $\omega \subset \Omega$, *il existe deux fonctions* w *et* w', *surharmoniques* ≥ 0 *dans* Ω, w *harmonique dans* $\complement \overline{\omega}$, w' *harmonique dans* ω, *et telles que* $v = w + w'$.

w est l'enveloppe inférieure des fonctions u, surharmoniques ≥ 0 et $\leq v$ dans Ω, auxquelles correspond une fonction $\tilde{u}$ sous harmonique dans ω, satisfaisant à $u + \tilde{u} = v$ dans ω.

2. Théorème 7. — *Tout potentiel extrémal a un support ponctuel.*

En effet, si le support d'un potentiel p contient deux points distincts, x_1 et x_2, le théorème 6, appliqué à un ouvert $\omega \ni x_1$, $\overline{\omega} \not\ni x_2$, prouve l'existence de deux potentiels >0, non proportionnels, p_1 et p_2, tels que $p = p_1 + p_2$.

Remarque. — Pour tout $y \in \Omega$, il existe au moins un potentiel de support y, à condition de remplacer l'axiome 3 par l'axiome 3′ dans le cas où y est polaire. Si y est non polaire, ce potentiel peut être choisi continu dans Ω, et alors tout autre potentiel de support y, borné supérieurement au voisinage de y, lui est proportionnel; on désigne par p_y le potentiel de support y non polaire, continu dans Ω, égal à 1 au point $x_0 \in \Omega$.

3. LEMME 6. — *Soit v un potentiel > 0, localement borné dans Ω, et ω_n un système fondamental de voisinages de y formé d'ouverts décroissants. Soit $v = v_n + v'_n$, où v_n et v'_n sont deux potentiels $\geqq 0$, v_n harmonique dans $\complement \overline{\omega}_n$ et v'_n harmonique dans ω_n. Alors :*

1° *si y est polaire, $v_n \searrow 0$;*

2° *si y est non polaire, $v_n \searrow kp_y$, k nombre $\geqq 0$.*

THÉORÈME 8. — *Soit E un ensemble effilé au point $y \in \overline{E} - E$; il existe une fonction surharmonique $v > 0$ dans Ω, telle que $v(y)$ soit finie et $\lim\limits_{\substack{x \to y \\ x \in E}} v(x) = +\infty$.*

4. LEMME 7. — *Étant donné v surharmonique > 0 dans un ouvert $\omega \subset \Omega$, et un compact $K \subset \omega$, il existe deux potentiels, q et q', dans Ω, q' fini continu dans Ω, tels que $q = v + q'$ dans K.*

THÉORÈME 9. — *Étant donné v surharmonique dans un ouvert $\omega \subset \Omega$, et un ouvert $\omega' \subset \overline{\omega}' \subset \omega$, il existe un potentiel p dans Ω, harmonique dans $\complement \overline{\omega}'$, et une fonction h harmonique dans ω', tels que, dans ω' : $p = v + h$.*

p est l'enveloppe inférieure des fonctions w surharmoniques > 0 dans Ω, et auxquelles on peut associer une fonction w' surharmonique $\geqq 0$ dans ω', satisfaisant à $w = v + w'$ dans ω'.

(1) M. BRELOT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1688 (Note I); 246, 1958, p. 2334 (Note II); 246, 1958, p. 2709 (Note III); M. BRELOT et R.-M. HERVÉ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1956 (Note IV).

(2) M. Brelot me signale avoir démontré que, sous les hypothèses 1, 2, 3 et Ω à base dénombrable, l'axiome 4′ est *équivalent* au théorème de convergence (th. 3, Note III) et que, par conséquent, en utilisant par exemple le théorème 9 de la présente Note, l'axiome 4′, lorsque Ω est à base dénombrable, possède le caractère local, tout comme les autres axiomes, 3′ compris.

(3) Résultat connu dans le cas classique (M. BRELOT, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 19) et dont une démonstration de Deny s'applique ici.

(4) Résultat connu dans le cas classique (M. BRELOT, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 19).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Un paradoxe de la théorie des ensembles aléatoires.* Note (*) de M. **PAUL LÉVY**, présentée par M. Maurice Fréchet.

X étant une variable aléatoire à valeurs x dans un espace Ω, et $y = f(x)$ une fonction à valeurs dans un espace Ω^*, il peut arriver que $Y = f(X)$ dépende d'une loi continue, et telle cependant que, pour aucun ensemble $E^* \subset \Omega^*$, $\Pr(Y \in E^*)$ ne soit à la fois bien défini, > 0 et < 1. Des exemples, dans lesquels les Y sont des ensembles aléatoires montrent qu'on ne saurait éviter l'étude de ces éléments aléatoires.

1. Soient $C = C(x)$ l'ensemble des nombres $x' \in (0, 1)$ tels que $x' - x$ soit rationnel, et $y = f(x)$ une fonction à valeurs dans un espace Ω^*, telle qu'il y

ait une correspondance biunivoque entre les $y \in \Omega^*$ et les ensembles C. A chaque ensemble $E^* \subset \Omega^*$ correspond un ensemble $E \subset (0,1)$, réunion des C qui correspondent aux $y \in E^*$, et $f(x) \in E^*$ équivaut à $x \in E$. Or un ensemble E, réunion des classes C, et mesurable, ne peut pas avoir une mesure autre que 0 ou 1. On en déduit :

Théorème. — *Si* X *est une variable aléatoire, à valeurs* $x \in (0,1)$, *et dépendant d'une loi absolument continue,* $Y = f(X)$ *dépend d'une loi continue* [1]*; pourtant, pour aucun ensemble* $E^* \subset \Omega^*$, $\Pr(Y \in E^*)$ *ne peut être à la fois bien défini,* > 0 *et* < 1.

Si, pour fixer les idées, X est uniformément réparti dans (0, 1), on ne peut pas parler de la loi conditionnelle de X quand Y est connu. Toutes les valeurs d'un ensemble dénombrable apparaîtraient comme également probables, ce qui est impossible. Cette remarque montre bien le caractère tout à fait spécial d'un élément aléatoire tel que Y, bien qu'il soit une fonction certaine de X.

2. Plus généralement, soit X une variable aléatoire à valeurs x dans un espace Ω, et une division de Ω en ensembles disjoints C. Soit $y = f(x)$ une fonction à valeurs dans un espace Ω^*, constante dans chaque C, et établissant une correspondance biunivoque entre les C et les $y \in \Omega^*$. Supposons que $\Pr(X \in C) = 0$ pour tous les C, et que, si une réunion $E \subset \Omega$ d'ensembles C a une probabilité bien définie P(E) de contenir X, P(E) ne puisse pas être compris entre 0 et 1. A l'ensemble E correspond dans Ω^* un ensemble E^* réunion des $y = f(x)$ pour lesquels $x \in E$, et, si $Y = f(X)$, $Q(E^*) = \Pr(Y \in E^*)$ n'est autre que P(E). Donc Y dépend d'une loi continue, et la famille borélienne complète B^* d'ensembles E^* pour lesquels $Q(E^*)$ est défini ne comprend que les ensembles annulant $Q(E^*)$ et leurs compléments.

L'axiomatique de Kolmogorov conduit à considérer Y comme défini si l'on se donne Ω^* et la famille B_0^* des $E^* \subset \Omega^*$ pour lesquels $Q(E^*) = 0$. A cela près qu'on peut retrancher de Ω^* un $E^* \in B_0^*$, y ajouter un ensemble auquel on attribuera une probabilité nulle, et réduire B_0^* à une base à partir de laquelle cette famille borélienne complète puisse être reconstituée, cette définition est unique, et permet de reconnaître si $Y_1 = f_1(X_1)$ et $Y_2 = f_2(X_2)$ sont *équivalents en loi* (not. $Y_1 \overset{l}{=} Y_2$).

Il peut paraître paradoxal de définir une loi continue par la seule donnée des ensembles de probabilité nulle. Il semble que ce paradoxe doive être accepté. Il y a tout de même intérêt à reconnaître si l'équivalence de Y_1 et Y_2 peut être *vérifiée* d'une manière plus concrète. Tel sera le cas si l'on peut établir entre X_1 et X_2 une corrélation telle que $\Pr(Y_1 = Y_2) = 1$.

3. Un exemple remarquable d'élément aléatoire du type considéré s'obtient en prenant pour X une suite $\{U_n\}$ de variables aléatoires indépendantes réelles choisies d'après une loi continue $\mathcal{L}$, et pour C l'ensemble des X déduits de l'un d'eux par une permutation quelconque des U_n. Alors $Y = f(X)$ sera l'ensemble des U_n, considéré indépendamment de leur ordre.

Si $Y^{(1)}$, $Y^{(2)}$, ..., $Y^{(p)}$, ..., sont des déterminations indépendantes de Y (la loi $\mathcal{L}$ ne dépendant pas de p), ces ensembles sont presque sûrement disjoints, et cependant leur réunion est une nouvelle réalisation de Y ; elle est équivalente en loi à chacun des $Y^{(p)}$. Cette équivalence est aisément vérifiable. Ainsi le tout n'est pas plus que la partie.

Considérons deux lois $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$, dont les fonctions de répartition $F_1(u)$ et $F_2(u)$, toutes les deux continues, croissent sur le même ensemble, c'est-à-dire qu'il y a une correspondance biunivoque entre $F_1(u)$ et $F_2(u)$. Elles conduisent à définir deux éléments aléatoires Y_1 et Y_2. Il semble bien que ces éléments soient toujours équivalents en loi. En tout cas cette équivalence est vérifiable si l'axe des u est une réunion d'intervalles dans chacun desquels la relation entre $F_1(u)$ et $F_2(u)$ est linéaire, et aussi s'il l'est seulement à un ensemble près sur lequel les variations de $F_1(u)$ et $F_2(u)$ soient nulles.

4. Supposons maintenant que, pour définir la loi $\mathcal{L}$, on décompose l'axe des u en intervalles i_n dans chacun desquels la densité de probabilité ait une valeur constante $\mu_n > 0$. On vérifie aisément que l'ensemble Y ainsi obtenu est équivalent en loi à tous ceux obtenus avec d'autres choix des i_n et des μ_n, ainsi qu'à celui obtenu en considérant successivement les différents intervalles i_n, et en définissant $Y \cap i_n$ en partant de variables aléatoires uniformément réparties dans i_n.

On peut encore retrouver autrement le même ensemble Y. Si l'on considère une suite infinie de fonctions de Poisson $N_p(c_p u)$ $\left(\text{avec } \sum c_p = \infty\right)$ indépendantes les unes des autres, l'ensemble de leurs points de discontinuité est équivalent en loi à Y. Il en est de même de l'ensemble des points de discontinuité d'un processus additif homogène, soumis à la seule restriction que cet ensemble soit presque sûrement partout dense. Toutes ces équivalences sont vérifiables.

Nous ne pouvons par contre donner que comme probable l'équivalence en loi avec le même ensemble Y, d'une part de l'ensemble des maximums (ou celui des minimums) de la fonction de Bachelier-Wiener, d'autre part la réunion de ces deux ensembles.

5. Un exemple très différent des précédents s'obtient en remplaçant la suite $\{U_n\}$ considérée au n° 3 par une fonction $U(t)$ de la variable continue t, à valeurs toutes indépendantes. Bornons-nous au cas où chacun des $U(t)$ est uniformément réparti dans (0, 1). Y sera l'ensemble des valeurs prises par $U(t)$ dans un intervalle $(0, \tau)$. Des expressions aussi simples que « la probabilité que Y contienne une valeur donnée u », ou « la probabilité qu'il contienne tous les $u \in (0, 1)$ » sont complètement dépourvues de sens. Ce seraient des mesures d'ensembles non mesurables. Rien ne distinguant $U(t)$ de $U(2t)$, les ensembles Y obtenus en prenant $\tau = 1$ et $\tau = 2$ sont équivalents entre eux ; de même pour une valeur quelconque de τ, finie ou infinie. Ici encore le tout

n'est pas plus que la partie. Ils ne se distinguent par aucune probabilité calculable *a priori*.

Dans tous ces cas, la remarque faite à la fin du n° 1 subsiste. Cela n'a aucun sens de parler des lois de probabilité conditionnelle dont dépendent U_n, ou $\{U_n\}$, ou $U(t)$, quand Y est connu.

(*) Séance du 5 janvier 1959.
(1) c'est-à-dire que toute détermination de Y donnée d'avance a une probabilité nulle.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur le recouvrement d'un cercle par des arcs disposés au hasard.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Kahane**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Sur le cercle T de longueur unité, on dispose, au hasard suivant la loi uniforme et indépendamment les uns des autres, des arcs $L_1, L_2, \ldots, L_n, \ldots$ de longueurs $l_1, l_2, \ldots, l_n, \ldots$ données $(1 > l_1 \geq l_2 \ldots \geq l_n \ldots)$. On sait que la condition nécessaire et suffisante pour que T soit presque sûrement recouvert *presque partout* par la réunion des L_n est la divergence de la série $\sum l_n$. M. Dvoretzki (1) a posé la question : à quelles conditions, nécessaires ou suffisantes, T est-il presque sûrement recouvert tout entier par la réunion des $L_n \left(T = \bigcup L_n\right)$? Nous apportons ici quelques éléments de solution.

Théorème 1. — *On a presque surement* $T = \bigcup L_n$ *dès que*

$$\overline{\lim_{t \to \infty}} \left((\log t)^{-1} \sum_{l_n > \frac{1}{t}} l_n \right) > 1. \tag{1}$$

Démonstration. — (1) entraîne l'existence d'une suite $\{n_j\}$ et d'un $\varepsilon > 0$ tels que

$$\overline{\lim_{j \to \infty}} \left((1 - \varepsilon) \sum_{n = n_{j-1}}^{n_j} l_n + \log l_{n_j} \right) = \infty. \tag{2}$$

Soit L_n^* l'arc de même milieu que L_n et de longueur $(1-\varepsilon) l_n$, et soit $\lambda_j = [\varepsilon l_{n_j}^{-1}] + 1$; désignons par $\bigcup^{(j)}$ $\left(\text{resp. } \prod^{(j)}\right)$ une réunion (resp. un produit) qu'on étend aux valeurs de n comprises entre n_{j-1} et n_j. Si $T \neq \bigcup^{(j)} L_n$, il existe un multiple de λ_j hors de $\bigcup^{(j)} L_n^*$. La probabilité de cet événement n'excède pas $\lambda_j \prod^{(j)} [1-(1-\varepsilon) l_n]$; d'après (2) elle tend vers zéro quand

$j \to \infty$. Donc presque sûrement il existe une infinité de valeurs de j telles que $T = \bigcup^{(j)} L_n$, et le résultat est démontré.

Théorème 2. — *Quel que soit $\varepsilon > 0$, il existe une suite l_n telle que le premier membre de (1) dépasse $1 - \varepsilon$, et telle qu'on n'ait pas presque sûrement $T = \bigcup L_n$.*

Corollaire. — *La propriété de la suite $\{l_n\}$ équivalant à $T = \bigcup L_n$ presque sûrement n'est pas nécessairement conservée quand on multiplie les l_n par un même facteur inférieur à 1.*

Démonstration. — Soit $(1+\alpha)(1-\varepsilon) \leq 1$ et $\alpha < 1$. On prend pour $\{l_n\}$ une suite prenant des valeurs δ_j telles que

$$\frac{\alpha}{2}\delta_{j-1}\delta_j^{-1} = \varkappa_j + 2 \quad \text{entier} \tag{3}$$

chaque valeur δ_j étant prise ν_j fois. Pour n'avoir pas presque sûrement $T = \bigcup L_{n'}$, il suffit qu'existe, avec une probabilité positive, une suite de segments emboîtés I_j, de longueurs $\alpha\delta_j (j = 1, 2, \ldots)$, tels que I_j soit disjoint de la réunion des ν_j segments L_n ayant pour longueur δ_j, réunion que nous désignons par U_j. Supposons choisis $I_1, \ldots, I_{j-1}$. Considérons $\varkappa_j$ segments σ de longueurs $\alpha\delta_j$, ayant leurs milieux en des multiples de $2\delta_j$ et contenus dans I_{j-1} [leur existence résulte de (3)]; la distance de deux σ disjoints dépasse δ_j. La probabilité qu'existe un σ disjoint de U_j est, d'après la formule de Poincaré

$$\varpi_j = \sum_{m=1}^{\varkappa_j} (-1)^{m-1} \binom{\varkappa_j}{m} (1 - m(1+\alpha)\delta_j)^{\nu_j}. \tag{4}$$

Si un tel σ existe, on le choisit pour I_j. Posons

$$s_j = (1 - \exp(-(1+\alpha)\nu_j\delta_j))^{\varkappa_j}. \tag{5}$$

On vérifie, par une simple comparaison terme à terme de (4) et de développement de (5), que

$$|1 - \varpi_j - s_j| < 2\nu_j\varkappa_j^2(1+\alpha)^2 \exp(\varkappa_j \exp((1+\alpha)\nu_j\delta_j). \tag{6}$$

Pour ne pas avoir $T = \bigcup L_n$ presque sûrement, il suffit de prendre

$$\begin{cases} (1+\alpha)\nu_j\delta_j = \log\varkappa_j - \log(2\log j), \\ 3\log j \leq k_j \leq \sqrt{j}, \end{cases} \tag{7}$$

ce qui garantit la convergence des séries de terme général (5) et (6), donc du produit $\prod \varpi_j$. Pour que le théorème soit démontré, il suffit d'avoir de plus

$$\sum_{l \geq \delta_j} l_n = \sum_{i \leq j} \nu_i\delta_i > -(1-\varepsilon)\log\delta_j \qquad (j \geq j_0) \tag{8}$$

ce qu'on vérifie aisément en définissant $\varkappa_j = \sqrt{j}$ et ν_j par (7).

Si l'on définit encore les l_n comme ci-dessus, mais en prenant $\varkappa_j = [4 \log j]$, ν_j étant toujours définie par (7), on vérifie que $l_n > \alpha/4 (n \log\log n)^{-1}$ pour n assez grand. On en déduit :

THÉORÈME 3. — *Pour avoir* $\mathrm{T} = \bigcup \mathrm{L}_n$ *presque sûrement, il faut que*

$$\overline{\lim_{n \to \infty}}\, l_n n \log\log n > 0.$$

Nos résultats ne permettent pas de dire si l'on a presque sûrement $\mathrm{T} = \bigcup \mathrm{L}_n$ ou non, lorsque $l_n = \varkappa/n$, $\varkappa$ constante < 1.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) A. DVORETZKI, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 199-203.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Sur une solution exacte de l'équation d'Orr-Sommerfeld.* Note de M. **ALEXIS VON BARANOFF**, présentée par M. Maurice Roy.

Une solution analytique exacte et un procédé itératif numérique sont indiqués pour le problème posé par la théorie de la stabilité d'un écoulement laminaire bidimensionnel.

L'intérêt qui s'attache actuellement à la théorie de la stabilité d'un écoulement justifie la communication d'une solution exacte de l'équation dite d'Orr-Sommerfeld, qui a pourtant fait l'objet de nombreuses études depuis cinquante ans.

Soient : $\varphi(y)$, l'amplitude complexe d'une perturbation bidimensionnelle ; R, le nombre de Reynolds formé avec une vitesse de référence et une longueur de référence (l'épaisseur de la couche limite, distance entre deux parois); $\mathrm{U}(y)$, le profil de vitesse donné ; $2\pi/\alpha$, la longueur d'onde de la perturbation qui se propage avec la célérité $\mathcal{R}_e(c)$ en direction de l'axe x ; $\mathcal{I}_m(\alpha c)$, le coefficient d'amplification. Dans ces conditions, l'équation d'Orr-Sommerfeld s'écrit, sous forme non dimensionnelle :

$$(1) \qquad \alpha(c - \mathrm{U})(\varphi'' - \alpha^2\varphi) + \alpha \mathrm{U}''\varphi - \frac{i}{\mathrm{R}}(\varphi^{\mathrm{IV}} - 2\alpha^2\varphi'' + \alpha^4\varphi) = 0.$$

Une solution exacte peut être obtenue en ramenant l'équation (1) à une équation intégrale de Volterra par le procédé suivant. Soit

$$(2) \qquad \varphi'' - \alpha^2\varphi = \Phi,$$

donc

$$(3) \qquad \varphi = \frac{1}{\alpha}\int_0^y \Phi(s)\, \mathrm{sh}\, \alpha(y - s)\, ds + \mathrm{A}_1\, \mathrm{sh}\, \alpha y + \mathrm{B}_1\, \mathrm{ch}\, \alpha y.$$

Puisque les conditions aux limites à la paroi exigent

(4) $$\varphi(0) = \varphi'(0) = 0,$$

il vient

(5) $$A_1 = B_1 = 0,$$

De cette manière il reste seulement à satisfaire aux conditions aux limites à l'extérieur de la couche limite ou, éventuellement, à la deuxième paroi.

Compte tenu de (3) et (5), l'équation (1) devient

(6) $$\alpha(c - U)\Phi + U''\int_0^y \Phi(s)\,\mathrm{sh}\,\alpha(y-s)\,ds - \frac{i}{R}(\Phi'' - \alpha^2\Phi) = 0.$$

Soit maintenant

(7) $$\Phi'' - \alpha^2\Phi = \Psi,$$

donc

(8) $$\Phi = \frac{1}{\alpha}\int_0^y \Psi(s)\,\mathrm{sh}\,\alpha(y-s)\,ds + A\,\mathrm{sh}\,\alpha y + B\,\mathrm{ch}\,\alpha y.$$

En reportant (8) dans (6), en intervertissant l'ordre des intégrations dans l'intégrale double obtenue, et en introduisant les notations

(9) $$K(y, s) = \left(c - U(y) - \frac{U''}{2\alpha^2}\right)\mathrm{sh}\,\alpha(y-s) + \frac{U''}{2\alpha}(y-s)\,\mathrm{ch}\,\alpha(y-s),$$

et

(10) $$G(y) = AR\alpha\left[\left(c - U - \frac{U''}{2\alpha^2}\right)\mathrm{sh}\,\alpha y + \frac{U''}{2\alpha}y\,\mathrm{ch}\,\alpha y\right] + BR\alpha\left[(c-U)\,\mathrm{ch}\,\alpha y + \frac{U''}{2\alpha}y\,\mathrm{sh}\,\alpha y\right].$$

l'équation (6) se met sous la forme

(11) $$\Psi(y) + iR\int_0^y K(y, s)\,\Psi(s)\,ds = -iG(y).$$

La résolution de l'équation (1) est ainsi ramenée à la résolution d'une équation intégrale de deuxième espèce de Volterra, équivalente à un système de deux équations réelles.

Étant donné que le noyau $K(y, s)$ et la fonction $G(y)$ sont réguliers à l'intérieur de l'intervalle $0 \leqq y \leqq 1$ et $0 \leqq s \leqq 1$, l'équation (11) admet la solution classique

(12) $$\Psi(y) = -iG(y) - R\int_0^y L(y, s; -iR)\,G(s)\,ds,$$

où le noyau résolvant est donné par la série entière en R,

(13) $$L(y, s; -iR) = \sum_{n=1}^{\infty}(-iR)^{n-1}K^{(n)}(y, s),$$

et où $K^{(n)}(y, s)$ désigne le $n^{\text{ième}}$ noyau itéré.

En remarquant que la fonction $G(y)$ dépend de deux constantes arbitraires A et B, on s'aperçoit que (12) donne effectivement deux solutions linéairement indépendantes, ce qui correspond au fait qu'il n'y a que deux conditions aux limites à satisfaire.

La solution $\varphi(y)$ s'obtient par quadrature, lorsque la solution $\Psi(y)$ est connue, soit

$$\varphi = \frac{1}{2\alpha^2}\int_0^y \Psi(s)\left[(y-s)\operatorname{ch}\alpha(y-s) - \frac{1}{\alpha}\operatorname{sh}\alpha(y-s)\right]ds + \frac{A}{2\alpha}\left(y\operatorname{ch}\alpha y - \frac{1}{\alpha}\operatorname{sh}\alpha y\right) + \frac{B}{2\alpha}y\operatorname{sh}\alpha y. \tag{14}$$

La forme (11) se prête facilement à une résolution numérique par itérations. En se bornant d'abord aux faibles valeurs de y, et en augmentant y au fur et à mesure que les itérations tendent vers la solution, on s'aperçoit que le procédé converge assez rapidement, même pour des valeurs élevées de R.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur un moyen d'analyse de la déformation des couches superficielles dans certains cas particuliers.* Note de M. **Louis Pons**, transmise par M. Pierre Chevenard.

Plusieurs auteurs ont déjà étudié comment se déformaient superficiellement les couches métalliques sous l'influence de différents types de sollicitations, en particulier sous l'influence du frottement [1].

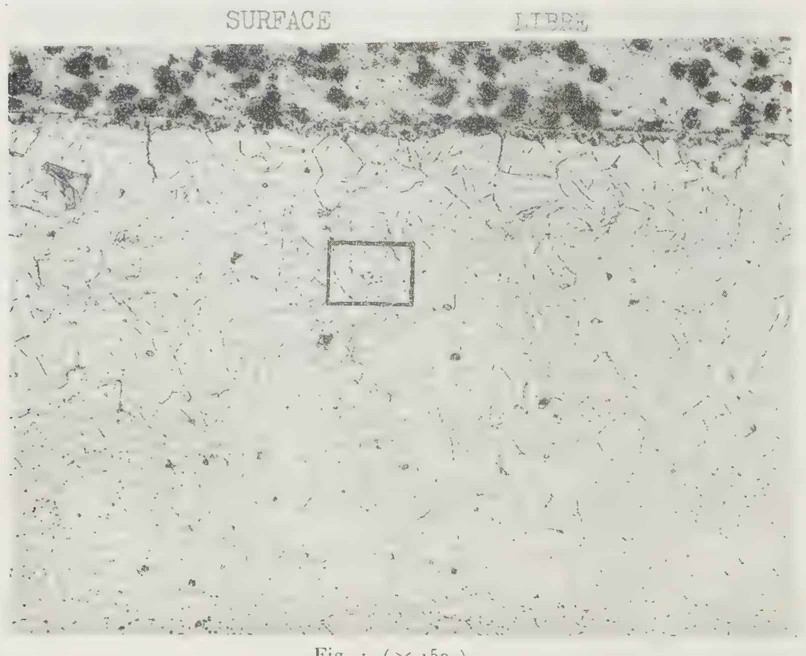


Fig. 1. (× 150.)

Nous avons, dans le cas du fer, pu étudier cette déformation en prenant comme témoins des nitrures produits à partir d'une diffusion d'azote dans le métal et visibles sous forme d'aiguilles normalement rectilignes.

La micrographie reproduite ici représente la coupe perpendiculaire à la vitesse de glissement d'un galet cylindrique en fer Armco après frottement sur un second galet identique. Le mouvement était composé d'un roulement et d'un glissement.



Fig. 2. (× 1500.)

La figure 1 représente la zone examinée depuis la surface de frottement de l'éprouvette. La figure 2 reproduit, en l'agrandissant dix fois, la partie encadrée de la première figure. Cette partie correspond à la zone où la modification de la structure est la plus importante.

Les aiguilles sont, soit déformées, soit rompues, sous l'influence des forces internes menant à la déformation plastique. Nous nous proposons de tenter d'élucider ce mécanisme qui est lié, d'après les études citées ci-dessus, aux propriétés intrinsèques de la matrice.

Remarquons qu'il est bien évident que cette méthode ne se limite pas uniquement à la surface, mais est susceptible d'être également appliquée à des déformations internes, pourvu qu'elles soient d'une amplitude suffisante.

(1) A. W. Crook, *Proc. Inst. Mech. Eng.*, 171, n° 5, 1957; N. C. Welsh, *Inst. Mech. Eng.*, *Conference on Lubrication and Wear*, 1-3 octobre 1957.

ASTRONOMIE. — *Sur la variation séculaire des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe.* Note de Mme **Anna Stoyko**, présentée par M. André Danjon.

La comparaison des résultats des services horaires a montré une diminution séculaire des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe qui est en forte corrélation avec l'activité solaire. Cette diminution correspond à une diminution de la distance égale à 10 m pour la période étudiée ou à la déviation relative des verticales de l'ordre de 0",5.

Les premières études de comparaison par T. S. F. des résultats des services horaires permanents ont montré que les variations des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe sont faibles. Il a été constaté, d'autre part, que les différences des longitudes ont une tendance à diminuer plutôt qu'à augmenter. Pour la variation annuelle des différences des longitudes pendant la période 1922-1930 les valeurs suivantes ont été trouvées (1) :

	Washington-Europe.	Ottawa-Europe.
$\Delta\lambda$	— 0s,0012 ± 8	— 0s,0006 ± 12

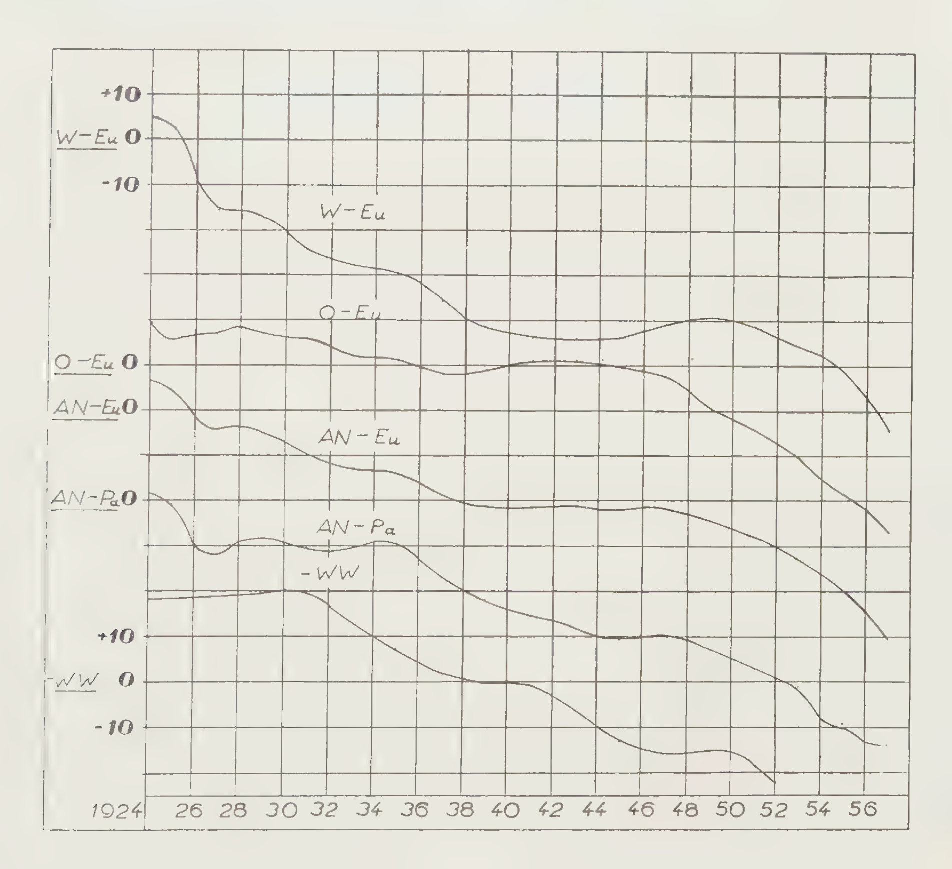
La comparaison des résultats des opérations des longitudes mondiales de 1926 et 1933 a montré (2) aussi une diminution des différences des longitudes entre l'Europe et l'Amérique du Nord (— 0s,0019 ± 22). On remarque que les erreurs moyennes quadratiques et les différences elles-mêmes sont du même ordre. Ces études ont montré que la probabilité d'une diminution des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe est faible.

Pour élucider ce problème j'ai étudié les résultats des services horaires pour une période de 34 ans (de 1924 à 1957). J'ai considéré deux services horaires en Amérique du Nord : Washington (W) et Ottawa (O) et six services horaires en Europe : Greenwich (G), Hambourg (H), Neuchâtel (N), Paris (Pa), Potsdam (Pt) et Uccle (U).

En Europe les observations astronomiques pour la détermination de l'heure ont été faites avec des lunettes de passages ou avec l'astrolabe à prisme de Danjon. Pour la réduction des séries d'observations, ont été utilisés les catalogues fondamentaux d'Eichelberger ou FK 3. En Amérique l'Observatoire Naval de Washington a remplacé à partir de 1933 les lunettes de passages par les lunettes photographiques zénithales (PZT) et à l'Observatoire d'Ottawa le remplacement analogue a eu lieu en 1952.

Comme les étoiles observées à l'aide des PZT ne sont pas des étoiles fondamentales, leurs mouvements propres doivent être extraits de catalogues autres que ceux qui sont généralement utilisés par les services horaires (Eichelberger ou FK 3). Malgré la réduction des mouvements propres de ces étoiles au système des catalogues indiqués ci-dessus, un

terme progressif annuel peut apparaître. Si l'on a utilisé, par exemple, les mouvements propres des catalogues PGC ou GC, on aura les variations annuelles systématiques positives des mouvements propres par rapport aux catalogues d'Eichelberger (+ 0^s,0009 ou 0^s,0008) ou FK 3 (+ 0^s,0003 ou 0^s,0002). Donc, on aura le déplacement progressif apparent des stations étudiées vers l'Ouest. Ce cas peut se présenter seulement pour les stations d'Amérique du Nord. On aura comme conséquence une augmentation annuelle apparente supplémentaire des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe.



Pour l'Amérique du Nord j'ai utilisé les résultats des services horaires W et O ou leur moyenne (AN) et pour l'Europe j'ai pris la moyenne des six services horaires (Eu) ou Paris seul. Pour éliminer les erreurs accidentelles et termes à courte période dans la variation des longitudes j'ai fait les moyennes glissantes de 10 à 10 années et j'ai rapporté les résultats à la moyenne de la période de 26 ans (de 1927 à 1952). Les différences des longitudes entre les stations d'Amérique du Nord et d'Europe ainsi calculées sont représentées graphiquement. On remarque une diminution progressive des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe.

M. N. Stoyko [3] a remarqué l'existence d'une corrélation entre les variations des longitudes à courte période et l'activité solaire : à une augmentation de l'activité solaire correspond une diminution des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe. J'ai cherché une corrélation analogue pour les variations séculaires des différences des longitudes. En utilisant les nombres de Wolf-Wolfer pour les taches du Soleil, j'ai formé les moyennes glissantes de 10 en 10 années. Ces moyennes glissantes par rapport à la moyenne de la période de 26 ans (de 1927 à 1952) inversées de signe (— WW) sont représentées au bas du graphique. On remarque un parallélisme entre les courbes des différences des longitudes et l'activité moyenne du Soleil. Dans le tableau ci-dessous je donne les corrélations (r) entre les différences des longitudes et l'activité solaire ainsi que la variation de l'activité moyenne du Soleil pour $0^s,001$ (LS) et la variation moyenne annuelle (Va) de la différence des longitudes pour chaque combinaison.

	W-Eu.	O-Eu.	AN-Eu.	AN-Pa.	W-Pa.
r.	— 0,87	— 0,84	— 0,94	— 0,96	— 0,93
LS	— 1,25	— 1,80	— 1,78	— 1,30	— 1,05
Va	— $0^s,00126$	— 105	— 116	— 133	— 143
	± 19	± 16	± 12	± 17	± 19

On voit que le coefficient de corrélation entre la variation séculaire des longitudes et l'activité solaire est très grand (— 0,9) et que la diminution annuelle des différences des longitudes est égale à $0^s,0012$. Cette diminution annuelle des différences des longitudes correspond à une diminution apparente de distance de 39 cm en un an, ce qui donne 10 m en 26 ans ou, plutôt, elle correspond à la variation relative de verticales de l'ordre de $0'',5$. Le réchauffement des régions polaires nord qu'on a remarqué dernièrement, ainsi que le rehaussement du niveau moyen de l'Océan Atlantique Nord [4], constaté d'après les marégraphes des ports, peuvent expliquer cette déviation de la verticale dans la direction Est-Ouest.

Quoique les résultats des services horaires aient été corrigés du mouvement du pôle, le changement du système du pôle moyen pendant la période étudiée peut introduire les variations des longitudes. En effet, au début de la période étudiée, le Service International des Latitudes a utilisé le pôle moyen de Kimura et à la fin celui de Cecchini. Pour ramener les résultats des différences des longitudes au même pôle moyen il faut diminuer ceux de la fin de la période étudiée de $0^s,006$. Par conséquent, le changement du système du pôle moyen donne une diminution supplémentaire des différences des longitudes entre l'Amérique du Nord et l'Europe.

(1) N. Stoyko, *Annales du Bureau des Longitudes*, **10**, 1933, D, p. 108.
(2) N. Stoyko et Mme P. Dubois, *La deuxième opération internationale des Longitudes. Résultats. Conclusions*, Paris, 1952, p. 13.
(3) N. Stoyko, *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 558.
(4) F. H. Van den Dungen, J. F. Cox et J. Van Mieghem, *Bulletin Acad. Royale de Belgique* (Sciences), 5e série, **39**, 1953, p. 29.

ASTROPHYSIQUE. — *Disparition des raies d'émission dans le spectre de la novoïde* V 568 Cygni. Note de M. **Charles Bertaud**, présentée par M. André Danjon

V 568 *Cygni* = BD + 34°4127 a été classée par Kukarkin et Parenago comme novoïde en 1951 avec des variations irrégulières entre les magnitudes photographiques 6,5 et 6,8.

J'ai obtenu 10 spectrogrammes de cette étoile, sur plaques Eastman 103 aF, avec le spectrographe de l'Observatoire de Haute-Provence qui donne une dispersion de 60 Å/mm au voisinage de H_β, aux dates suivantes : 23 juillet 1956, 3 octobre 1957, 6 et 15 août 1958, 24 et 25 décembre 1958. Les durées de pose vont de 2 à 12 mn.

Le spectre de juillet 1956 est remarquable par ses émissions. H_α est brillante et intense, tandis que les autres raies de l'hydrogène, au moins jusqu'à H_9, possèdent une émission qui se superpose à l'absorption plus large, donnant lieu au renversement central de ces raies. Les autres éléments ne produisent que des raies d'absorption qui correspondent approximativement au type B_3. Les raies de l'hélium les plus intenses sont He I 4 922, 4 471, 4 388, 4 144, 4 026, 3 889 en partie confondue avec H_8, et 3 820. Viennent ensuite He I 5 876, 4 121 et 4 009, puis He I 3 926, très faible, qui ne se voit que sur les meilleurs clichés. La raie Mg II 4 481 semble variable. Elle est plus fine et plus faible que la raie voisine He I 4 471 Enfin une autre raie fine est identifiable à C II 4 267.

Au cours de ces deux années, le spectre B n'a pas sensiblement varié. Par contre, on remarque, dès octobre 1957, que le spectre d'émission s'est affaibli. Les raies de l'hydrogène ont perdu leur partie centrale brillante. Bien que le spectrogramme soit quelque peu surexposé dans le rouge, H_α est encore visible en émission et dépasse légèrement en intensité le fond continu.

L'évolution se poursuivant dans le même sens, H_α, en août 1958, n'est plus visible en émission, mais elle ne l'est pas encore en absorption. Le résultat est le même pour les quatre derniers spectres que j'ai pris à la fin du mois de décembre. On assiste donc en ce moment à la disparition progressive de l'enveloppe émettrice signalée autour de cette étoile depuis plusieurs années.

Lorsque les raies brillantes furent aperçues pour la première fois, en 1944, et observées au Mont-Wilson jusqu'en août 1946 ([1]), elles avaient l'aspect que je leur ai trouvé dix ans plus tard, en juillet 1956. Rappelons, de plus, que l'examen de spectrogrammes anciens obtenus au prisme-objectif de mai 1915 à octobre 1917, puis de septembre 1920 à juillet 1931, a montré que cet astre était alors une étoile B ordinaire, sans trace d'émission. On a donc assisté, pour V 568 *Cygni*, à l'apparition des raies brillantes et nos observations nous révèlent qu'elles sont en train de disparaître.

Un tel phénomène, bien qu'assez rarement enregistré, s'est déjà produit pour *Pléione* ([2]). Dans le spectre de cette étoile, en effet, les raies d'émission étaient présentes et furent observées à plusieurs reprises de 1888 à 1903, puis elles cessèrent d'être visibles de 1905 à 1938. A cette date, elles réapparurent, signalant à nouveau la présence d'une enveloppe émettrice. Mais un an plus tard, se produisait un autre fait remarquable avec l'apparition de toute une série de raies métalliques très fines, analogues à celles de α *Cygni*, produites par une vaste enveloppe absorbante qui ne se dissipa qu'en 1951. Avec le même instrument que précédemment, toujours à l'Observatoire de Haute-Provence, j'ai obtenu 10 spectres de *Pléione*, en mars et octobre 1957, puis en février et en décembre 1958. Ils montrent H_α entièrement brillante et H_β avec un « cœur » d'émission intense. Ils permettent donc d'affirmer que l'enveloppe émettrice est toujours présente, mais que les raies fines de l'enveloppe absorbante n'ont pas réapparu.

On voit que pour V 568 *Cygni* l'évolution paraît plus simple, car s'il existe parfois une enveloppe responsable des raies d'émission, qui peut disparaître progressivement après avoir duré plusieurs années, comme nous venons de le constater, on n'a cependant jamais signalé pour elle, du moins jusqu'à maintenant, la présence d'une enveloppe à raies d'absorption très fines comme celle qui entoura *Pléione* de 1939 à 1951.

([1]) W. C. Miller et C. G. Burwell, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 59, 1947, p. 28.
([2]) P. W. Merrill, *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 65, 1953, p. 115.

RELATIVITÉ. — *Sur les discontinuités des tenseurs de courbure en théorie unitaire d'Einstein* (*système faible des équations du champ*). Note (*) de M. **Saiyid Izhar Husain**, présentée par M. Georges Darmois.

Emploi de la technique de Lichnerowicz ([1]) pour étudier les discontinuités du tenseur de courbure et du tenseur de courbure transposé en théorie unitaire d'Einstein. Étude des relations vérifiées par le tenseur de discontinuité du tenseur de courbure.

Dans une Note antérieure [2] on a étudié les discontinuités des tenseurs de courbure pour le « système fort » des équations du champ unitaire. Je me propose dans cette Note d'examiner le cas du « système faible » du champ unitaire.

1. En théorie unitaire d'Einstein [3] l'élément primitif est une variété différentiable V_4 de classe (C^2, C^4 par morceaux) sur laquelle le champ est défini par l'ensemble du tenseur non-symétrique $g_{\alpha\beta}$ de classe (C^1, C^3 p. m.) (tel que la matrice $(g_{\alpha\beta})$ admette une matrice inverse notée $(g^{\alpha\beta})$ et que la forme quadratique $g_{\alpha\beta}X^\alpha X^\beta$ soit de type hyperbolique normale) du vecteur S_α et d'une connexion affine L de coefficients $L^\alpha_{\beta\nu}$ continus et de classe C^2 p. m. Les éléments $g_{\alpha\beta}$, S_α et $L^\alpha_{\beta\nu}$ sont astreints aux équations de champ

$$(1.1)\quad \begin{cases} (a) & \partial_\rho g^{\underset{\vee}{\rho\beta}} = 0, \\ (b) & \partial_\rho g_{\lambda\mu} - L^\sigma_{\lambda\rho} g_{\sigma\mu} - L^\sigma_{\rho\mu} g_{\lambda\sigma} = 0, \\ (c) & P_{\alpha\beta} = \dfrac{2}{3}(\partial_\alpha S_\beta - \partial_\beta S_\alpha). \end{cases}$$

Si $f(x^\alpha) = 0$ est l'équation locale d'une hypersurface Σ sur laquelle apparaissent les discontinuités $[P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}]$ du tenseur de courbure $P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}$, nous pouvons écrire

$$[\partial_\rho L^\alpha_{\beta\nu}] = l_\rho B^\alpha_{\beta\nu} \qquad \text{et} \qquad \frac{2}{3}[\partial_\rho S_\alpha] = l_\rho m_\alpha \qquad (l_\rho = \partial_\rho f).$$

$B^\alpha_{\beta\nu}$ et m_α sont les paramètres de discontinuité; les $B^\alpha_{\beta\nu}$ subissent la tranformation

$$(1.2)\qquad B^\alpha_{\beta\nu} \to B^\alpha_{\beta\nu} + t^\alpha l_\beta l_\nu,$$

où

$$[\partial_{\alpha'\beta'\nu'} x^\lambda] = t^\lambda l_{\alpha'} l_{\beta'} l_{\nu'}$$

et les m_α transforment comme un vecteur.

On a alors

$$(1.3)\qquad [P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = l_\lambda B^\alpha_{\beta\mu} - l_\mu B^\alpha_{\beta\lambda}$$

et donc

$$(1.4)\qquad [P_{\alpha\beta}] = l_\rho B^\rho_{\alpha\beta} - l_\beta B^\rho_{\alpha\rho}.$$

Ces relations sont invariantes sous la transformation (1.2). Il se déduit à partir de (1.3) que

$$(\text{I})\qquad l_\nu [P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] + l_\mu [P^\alpha_{\beta,\nu\lambda}] + l_\lambda [P^\alpha_{\beta,\mu\nu}] = 0.$$

Maintenant, les relations (1.1 c) et (1.4) donnent

$$(1.5)\qquad [P_{\alpha\beta}] = l_\rho B^\rho_{\alpha\beta} - l_\beta B^\rho_{\alpha\rho} = l_\alpha m_\beta - l_\beta m_\alpha.$$

Contractant (I) pour α et ν et utilisant (1.5), il vient

$$(\text{II})\qquad l_\alpha [P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = l_\beta (l_\lambda m_\mu - l_\mu m_\lambda)$$

qui peut s'écrire

(III) $$l_\alpha[P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = l_\beta[P_{\lambda\mu}].$$

On peut voir aussi que

(IV) $$l_\nu[P_{\lambda\mu}] + l_\mu[P_{\nu\lambda}] + l_\lambda[P_{\mu\nu}] = 0.$$

2. A cause de la « pseudo-hermiticité » des équations du champ unitaire les résultats précédents doivent être valables même pour les tenseurs transposés. On en déduit qu'on aura en plus

(I') $$l_\nu[\tilde{P}^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] + l_\mu[\tilde{P}^\alpha_{\beta,\nu\lambda}] + l_\lambda[\tilde{P}^\alpha_{\beta,\mu\nu}] = 0,$$

(II') $$l_\alpha[\tilde{P}^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = -l_\beta(l_\lambda m_\mu - l_\mu m_\lambda),$$

(III') $$l_\alpha[\tilde{P}^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = l_\beta[\tilde{P}_{\lambda\mu}]$$

et

(IV') $$l_\nu[\tilde{P}_{\lambda\mu}] + l_\mu[\tilde{P}_{\nu\lambda}] + l_\lambda[\tilde{P}_{\mu\nu}] = 0.$$

On sait que (2)

(2.1) $$\tilde{P}^\alpha_{\beta,\lambda\mu} = -g^{\sigma\alpha}g_{\rho\beta}P^\rho_{\sigma,\lambda\mu}.$$

Donc, si l'on définit $l^\beta = g^{\beta\alpha}l_\alpha$, d'après (III') il vient

(V) $$l^\beta[P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}] = l^\alpha[P_{\lambda\mu}].$$

A partir de (III) et (V) on aura ainsi

(VI) $$l^\sigma[P^\alpha_{\sigma,\lambda\mu}]\,l_\beta = l_\sigma[P^\sigma_{\beta,\lambda\mu}]\,l^\alpha.$$

3. Au point x de V_4 considérons un tenseur $H^\alpha_{\beta,\lambda\mu}$ ayant le même type de symétrie que $P^\alpha_{\beta,\lambda\mu}$ et supposons qu'il existe un vecteur l_α ($l^\alpha = g^{\alpha\beta}l_\beta$) et un autre n_α tel que

(3.1) $$\begin{cases} (a) & l_\nu H^\alpha_{\beta,\lambda\mu} + l_\mu H^\alpha_{\beta,\nu\lambda} + l_\lambda H^\alpha_{\beta,\mu\nu} = 0, \\ (b) & l_\alpha H^\alpha_{\beta,\lambda\mu} = l_\beta(l_\lambda n_\mu - l_\mu n_\lambda), \\ (c) & l^\sigma H^\rho_{\sigma,\lambda\mu} = l^\rho(l_\lambda n_\mu - l_\mu n_\lambda). \end{cases}$$

A partir de (3.1*a*) et (3.1*b*) il en résulte que

(VII) $$H_{\alpha\beta} = l_\alpha n_\beta.$$

Par contraction de ρ et λ en (3.1*c*) et utilisant le résultat (VII) on obtient

(VIII) $$l^\sigma n_\sigma = 0$$

montrant que $\vec{l}$ est orthogonal à $\vec{n}$.

(*) Séance du 10 décembre 1958.

(1) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 893.

(2) S. I. Husain, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3020.

(3) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

RELATIVITÉ. — *Dérivation transverse et grandeurs relatives en relativité générale.* Note (*) de M. **Carlo Cattaneo**, présentée par M. Georges Darmois.

On introduit une dérivation covariante *transverse* qui permet de mettre sous forme newtonienne les équations du mouvement d'une particule d'épreuve par rapport à un repère physique quelconque.

1. *Projections d'espace.* — Sur V_4, variété « espace-temps », soient x^i des coordonnées physiquement admissibles, dont $x^4 = ct$ variable temporelle; T_x l'espace vectoriel tangent, au point x; $ds^2 = g_{ik} dx^i dx^k$ [1] la métrique d'univers supposée de signature $+++-$. L'admissibilité physique des x^i, qui entraîne [3] $g_{44} < 0$, $g_{\alpha\beta} dx^\alpha dx^\beta > 0$ permet d'interpréter les lignes $x^4 =$ var. comme lignes d'univers d'une infinité de particules idéales constituant le *repère physique* S. Les changements de coordonnées *intérieurs* à S seront ceux du type $x^{\alpha'} = x^{\alpha'}(x^\alpha)$, $x^{4'} = x^{4'}(x^i)$ qui ne changent pas les lignes x^4, donc S.

Au point x soit $\vec{\gamma}$ le vecteur unitaire orienté comme la ligne x^4 $\left(\gamma^\alpha = 0, \gamma^4 = 1/\sqrt{-g_{44}}; \gamma_i = g_{i4}/\sqrt{-g_{44}}\right)$; Θ_x et Σ_x les sous-espaces, supplémentaires, de T_x respectivement parallèle et normal à $\vec{\gamma}$. Comme il est bien connu [2], la décomposition d'un vecteur $\vec{V}$, $\vec{V} = \vec{A} + \vec{N}$, selon Θ_x et Σ_x, qui donne

$$(1)\qquad A_i = -\gamma_i \gamma_k V^k, \qquad N_i = (g_{ik} + \gamma_i \gamma_k) V^k = \gamma_{ik} V^k,$$

introduit le tenseur symétrique $\gamma_{ik} (\gamma_{i4} = 0)$ qui sur T_x joue le rôle de *projecteur* sur Σ_x, et sur Σ_x le rôle de *tenseur métrique d'espace*. Pour la forme quadratique $d\sigma^2 = \gamma_{\alpha\beta} dx^\alpha dx^\beta$ nous proposons le nom de *métrique standard d'espace*.

2. *Dérivation transverse.* — Si l'on projette sur Σ_x le vecteur grad $f \equiv (\partial_i f)$ (f scalaire) on obtient le 3-vecteur de Σ_x de composantes $[\partial_\alpha - (\gamma_\alpha/\gamma_4)\partial_4] f$ dans la base naturelle de Σ_x (constituée par les trois 3-vecteurs projections des premiers trois vecteurs de la base naturelle de T_x). L'opération différentielle $\tilde{\partial}_\alpha = \partial_\alpha - (\gamma_\alpha/\gamma_4)\partial_4$ sera dite *dérivation partielle transverse* (par rapport à $\vec{\gamma}$). Si au lieu d'un champ de scalaires on part d'un champ de vecteurs v^i *d'espace* (c'est-à-dire appartenant à Σ_x), et l'on projette sur Σ_x sa dérivée covariante $\nabla_i v_j$, on reconnaît que le tenseur projection, $\tilde{\nabla}^*_\alpha v_\beta$, n'est qu'une sorte de dérivée covariante où l'on emploie des symboles de Christoffel construits à l'aide du tenseur métrique $\gamma_{\alpha\beta}$ en remplaçant les dérivées partielles ∂_α par les $\tilde{\partial}_\alpha$:

$$(2)\qquad \left\{\begin{array}{l} \tilde{\nabla}^*_\alpha v_\beta = \tilde{\partial}_\alpha v_\beta - \widetilde{\left\{ {\lambda \atop \alpha\beta} \right\}} v_\lambda, \qquad \widetilde{\left\{ {\lambda \atop \alpha\beta} \right\}} = \gamma^{\lambda\mu} \widetilde{(\alpha\beta, \mu)} \\ \widetilde{(\alpha\beta, \mu)} = \frac{1}{2}(\tilde{\partial}_\alpha \gamma_{\alpha\beta} + \tilde{\partial}_\beta \gamma_{\mu\alpha} - \tilde{\partial}_\mu \gamma_{\alpha\beta}). \end{array}\right.$$

Nous appellerons l'opération $\tilde{\nabla}^*_\alpha$, qui peut même s'appliquer, de la façon

usuelle, à un tenseur quelconque, *dérivation covariante transverse*. (Les signes ★ et ∼ nous rappellent respectivement l'emploi du tenseur $\gamma_{\alpha\beta}$ et des dérivées $\tilde{\partial}_\alpha$).

De même on dira *différentielle absolue transverse* du champ v^i selon le vecteur dx^α en Σ_x, le vecteur de Σ_x $\tilde{d}^\star v_\beta = \tilde{\nabla}^\star_\alpha v_\beta \, dx^\alpha$ qui n'est que la projection sur Σ_x de la différentielle absolue de v^i en V_4 le long du même vecteur (ayant pour composantes en T_x : dx^α, $dx^4 = -\gamma_\alpha \, dx^\alpha / \gamma_4$).

3. *Applications. Grandeurs relatives standard d'une particule d'épreuve et équations du mouvement.* — Soit M une particule d'épreuve, m_0 sa masse propre, $d\tau$ son temps propre élémentaire, $\vec{U} = (dx^i/d\tau)$ sa 4-vitesse, $\vec{P} = m_0 \vec{U}$ sa 4-impulsion ([3]). A côté de ces grandeurs absolues on peut donner les définitions suivantes *relatives* au repère physique S : *a.* intervalle de *temps relatif standard* : $C\,dT = -\gamma_i \, dx^i$; *b.* 3-vecteur *vitesse relative standard* : $v^\alpha = dx^\alpha / dT$, $v_\alpha = \gamma_{\alpha\beta} v^\beta$, $v^2 = \gamma_{\alpha\beta} v^\alpha v^\beta$ [on en tire $dt/dT = (1 + \gamma_{\beta 3} v^3/c)/\sqrt{-g_{44}}$, $dT/d\tau = (1 - \beta^2)^{-1/2}$; $dt/d\tau = (\gamma_\beta v^\beta / c - 1)/\gamma^4 (1 - \beta^2)^{1/2}$] ; *c.* 3-vecteur *impulsion relative standard* [définition usuelle ([3])] : $p^\alpha = P^\alpha = m v^\alpha$, $p_\alpha = P_\alpha - mc\gamma_\alpha$; *d. Énergie totale relative standard* : $H = c\gamma^4 P_4 = mc^2$. Ces définitions sont justifiées par leur caractère invariant vis-à-vis d'un changement intérieur de coordonnées. On notera que l'introduction du temps et de la métrique d'espace standard font disparaître toute influence *directe* du champ gravitationnel γ_i sur la masse et sur l'énergie, ainsi que sur le rapport $dT/d\tau$, qui ont tous le même aspect formel qu'en relativité restreinte. Par les définitions précédentes le champ gravitationnel ne fait qu'influencer les mesures de temps et d'espace.

L'équation du mouvement d'une particule d'épreuve librement gravitante, peut s'écrire, en introduisant le temps T, $DP_i/dT = 0$ (D, différentiation absolue en V_4) ; il suffit de projeter sur Σ_x son premier membre et d'exprimer toutes les quantités qui y figurent au moyen des grandeurs relatives standard pour donner aux équations du mouvement par rapport à un repère physique quelconque la forme newtonienne

$$(3) \qquad \frac{\tilde{d}^\star p_\alpha}{dT} = m\left[-\frac{1}{2} c^2 \tilde{\partial}_\alpha \log(-g_{44}) + c^2 \partial_4 \left(\frac{\gamma_\alpha}{\gamma_4}\right) + c\tilde{\Omega}_{\alpha\beta} v^\beta\right]$$
$$= m\left[c^2 \gamma^4 \Omega_{4\alpha} + c\tilde{\Omega}_{\alpha\beta} v^\beta\right].$$

Au deuxième membre on peut noter, entre crochets, un champ gravitationnel provenant d'un potentiel scalaire et un champ provenant d'un potentiel vecteur dont l'analogie électromagnétique est évidente ; il y a encore un troisième champ analogue au champ de Coriolis. Ce dernier est invariant vis-à-vis d'un changement intérieur de coordonnées et s'annule en même temps que le *tourbillon d'espace*

$$\tilde{\Omega}_{\alpha\beta} = \gamma_4 \left[\tilde{\partial}_\alpha \left(\frac{\gamma_\beta}{\gamma_4}\right) - \tilde{\partial}_\beta \left(\frac{\gamma_\alpha}{\gamma_4}\right)\right]$$

(qui n'est que la projection sur Σ_x du tenseur tourbillon d'espace-temps $\Omega_{ij} \equiv \partial_i \gamma_j - \partial_j \gamma_i$), c'est-à-dire lorsque la congruence des lignes x^4 est normale. Les deux termes précédents, invariants vis-à-vis d'une transformation des seules variables spatiales, ne sont pas invariants dans un changement intérieur complet; c'est leur somme qui est invariante et on peut lui donner la forme $c^2 \gamma^i \Omega_{i\alpha}$ qui figure au dernier membre de (3).

On peut rapprocher (⁴) ces résultats valables rigoureusement dans le cas général de résultats particuliers ou approchés bien connus, qui emploient le « temps coordonnée » t (³).

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(¹) Indices latins variables de 1 à 4, indices grecs de 1 à 3.

(²) A. Lichnerowicz, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(³) C. Moller, *The theory of Relativity*, Oxford, 1952.

(⁴) C. Cattaneo, *Il Nuovo Cimento*, **10**, n° 2, 16 octobre 1958.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La systématique des déplacements isotopiques pour les atomes lourds.* Note (*) de M. **Nicolas Ionesco-Pallas**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous nous proposons d'abord d'obtenir une formule aussi exacte et générale que possible pour le déplacement isotopique d'un niveau électronique $S_{1/2}$ et ensuite de trouver une représentation telle que tous les déplacements en question soient disposés sur une courbe universelle.

Nous avons utilisé dans ce but la méthode de perturbation de Broch (¹) pour les conditions à la frontière, en choisissant la variante dans laquelle l'intégration sur les composantes radiales de Darwin-Gordon s'opère sur tout l'espace extérieur au noyau, ce qui conduit à la formule

$$\text{(1)} \qquad \left(\frac{\delta E}{hc}\right) \approx \left[\Phi_1 \Phi_2^{(0)} - \Phi_1^{(0)} \Phi_2\right]_{\rho_0},$$

où l'indice supérieur (o) désigne un noyau ponctuel,

$$\rho_0 = \frac{2ZR}{a_H}, \qquad R = 1,2.10^{-13} A^{\frac{1}{3}} \text{ cm} \quad \text{(le rayon du noyau)};$$

Φ_2, Φ_1 sont identifiables après une division initiale par r avec la composante forte, respectivement faible, de l'équation de Dirac. Pour déterminer la perturbation produite dans les fonctions électroniques extérieures par l'extension finie du noyau, nous avons considéré les solutions divergentes dans l'approximation $(-\varepsilon/mc^2) \ll 1$, en déterminant les constantes par la méthode de Breit (²). Enfin pour les fonctions électroniques intérieures au noyau,

nous sommes arrivé, admettant $[-U(R)/mc^2] \gg 2$ et dans l'hypothèse que la distribution de la charge nucléaire est constante, au système différentiel suivant :

$$(2)\quad \begin{cases} x\left(1-\dfrac{1}{3}x^2\right)\dfrac{d^2G}{dx^2}+2\dfrac{dG}{dx}+\dfrac{9}{4}a^2\left(1-\dfrac{1}{3}x^2\right)^3 xG=0, \\ F=\dfrac{2}{3a}\left(1-\dfrac{1}{3}x^2\right)^{-1}\dfrac{dG}{dx}; \qquad x=\dfrac{r}{R}; \qquad a=\dfrac{Z}{137} \end{cases}$$

qui donne pour le rapport des fonctions sur la surface du noyau la valeur

$$(3)\quad \zeta(a)=-\frac{1}{a}\frac{F(1)}{G(1)}=\frac{2}{5}\{1+0,106\,233\,a^2+0,016\,649\,a^4 + 0,002\,788\,a^6+0,000\,479\,a^8+\ldots\}.$$

Après un calcul utilisant les fonctions de Bessel et tenant compte de quelques propriétés spéciales de celles-ci, nous avons obtenu une formule tout à fait générale pour le déplacement d'un niveau $S_{1/2}$

$$(4)\quad \left(\frac{\partial E}{\hbar c}\right)\approx 2\pi R_\infty \frac{a_H^3}{Z}\psi_n^2(0)\,\frac{1-(1+\rho)\zeta}{1-(1-\rho)\zeta}\,\frac{2\rho}{\Gamma^2(1+2\rho)}\,y_0^{2\rho}\,Q(y_0,\zeta).$$

Ici $\psi_n^2(0)$ est donné par la formule de Fermi-Segrè :

$$(5)\quad \psi_n^2(0)\approx Z_i\frac{e^2\mu^2}{\pi\hbar^4}\left(\frac{\partial E_n}{\partial n}\right),$$

$Q(y_0)$ est de l'ordre de l'unité. Pour le reste les notations sont celles bien connues, en particulier $\rho=(1-a^2)^{1/2}$.

Un calcul rigoureux, fait par la méthode habituelle de perturbation, mais en utilisant pour l'intérieur du noyau les solutions du système (2), conduit exactement à la même formule.

Pour arriver ensuite à la systématique proposée, nous avons considéré la légitimité pour les atomes lourds d'écrire

$$(6)\quad E_n(A+1)-E_n(A)\approx\left(\frac{\partial E_n}{\partial A}\right).$$

Dans le cas particulier d'un noyau uniformément chargé, nous avons obtenu l'expression finale

$$(7)\quad \frac{\left(\dfrac{\partial E_n}{\partial A}\right)}{\left(\dfrac{\partial E_n}{\partial n}\right)}=4\,\frac{1-(1+\rho)\zeta}{1-(1-\rho)\zeta}\,\frac{\rho^2}{\Gamma^2(1+2\rho)}\,y_0^{2\rho}\,\frac{M(y_0)}{3A},$$

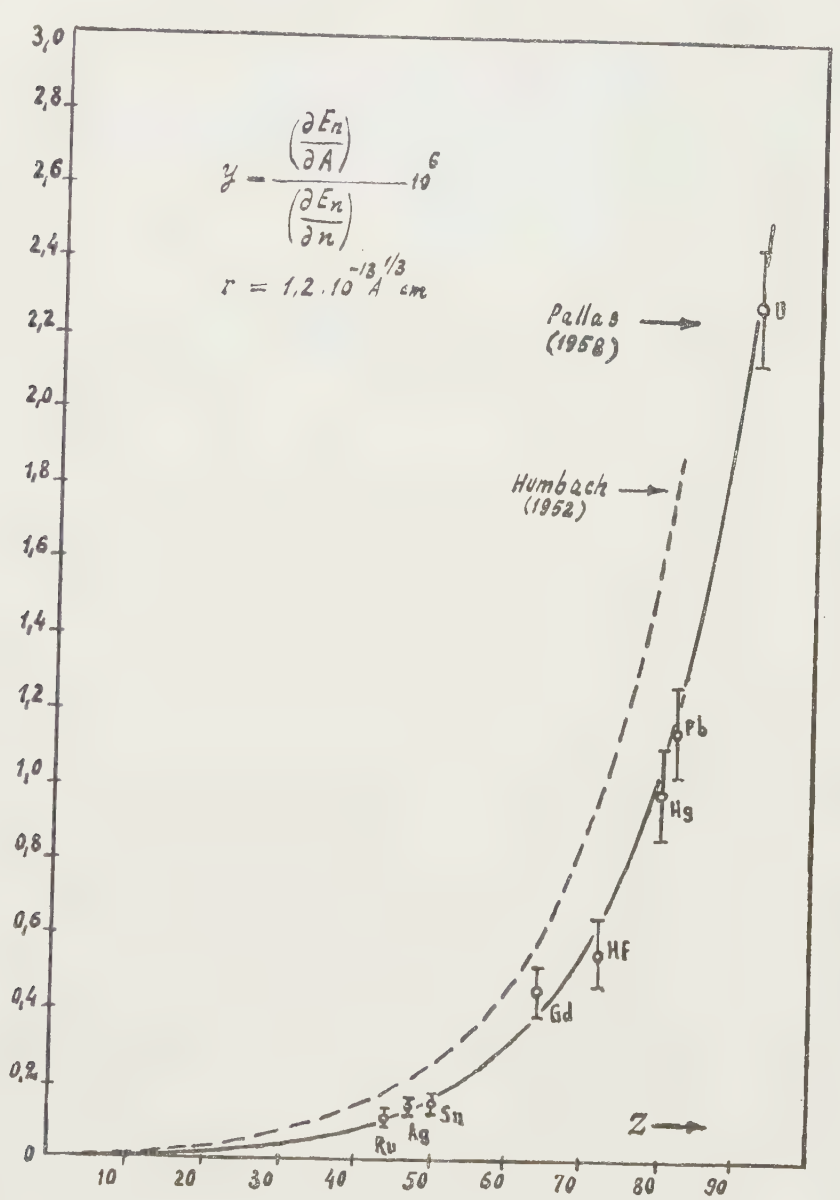
où $M(y_0)$ provient de $Q(y_0)$ et pour $\zeta\approx 2/5$ admet le développement en série

$$(8)\quad M(y_0)\approx 1-\frac{2}{2\rho+1}\,\frac{5-4\rho^2}{9-4\rho^2}\,y_0+\frac{1}{2}\,\frac{(32\rho^4+8\rho^3-68\rho^2-10\rho+43)}{(1-\rho)(9-4\rho^2)(2\rho-1)^2(3+2\rho)}\,y_0^2-\ldots.$$

La grandeur définie par (7) est fonction de trois variables Z, A, R, mais A

et R sont exprimables — pour les noyaux les plus stables — en fonction de Z par les relations

$$(9) \qquad Z = \frac{A}{1,981 + 0,015 A^{\frac{2}{3}}}; \qquad R = 1,2.10^{-13} A^{\frac{1}{3}} \text{ cm}.$$



Les calculs numériques ont été effectués pour les valeurs de Z espacées de cinq unités. L'extension de la formule (7) pour les éléments à deux électrons optiques a été réalisée en couplage (j, j) à l'aide de la combinaison antisymétrique de Slater pour la fonction d'onde. Pour les valeurs expérimentales, nous avons utilisé (3), (4) et (5).

Les écarts entre la théorie et l'expérience sont suffisamment petits (*figure*). La courbe en trait interrompu est calculée avec les valeurs théoriques de Humbach [6], pour permettre la comparaison avec nos résultats.

(*) Séance du 10 décembre 1958.
(1) E. K. Broch, *Arch. Math. Naturvidenskab*, 48, 1945, p. 25.
(2) G. Breit et J. E. Rosenthal, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 459.
(3) P. Brix et H. Kopfermann, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 1958, p. 517.
(4) A. R. Striganov et L. A. Korostileva, *J. E. T. F.*, 29, 1955, p. 395.
(5) W. L. Barr, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 658.
(6) W. Humbach, *Z. Physik*, 133, 1952, p. 589.

MAGNÉTISME. — *Expression de l'effet magnétocalorique des antiferromagnétiques.* — Note (*) de M. **André J. P. Meyer**, transmise par M. Louis Néel.

L'expression thermodynamique de l'effet magnétocalorique exprimé en fonction d'une variation d'aimantation s'écrit [1] $c_J\,dT = T\,(\partial H/\partial T)_J\,dJ$.

L'aimantation d'un antiferromagnétique est, en dehors de la zone de champ critique, fonction linéaire du champ, d'où $H = (1/\chi)\,J$ et

$$c_J\,dT = \frac{T}{2}\,\frac{d\left(\frac{1}{\chi}\right)}{dT}\,d(J^2).$$

Au-dessous du point de Néel, il convient de distinguer les susceptibilités $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ suivant que le champ extérieur est parallèle ou perpendiculaire aux directions d'antiferromagnétisme spontané liées aux axes. Considérons comme L. Néel [2], [3] un antiferromagnétique monocristallin uniaxe supposé constitué par deux sous-réseaux ferromagnétiques d'aimantations spontanées $I_{1_{sp}}$ et $I_{2_{sp}}$ de valeurs égales et de sens opposés; soit n le coefficient positif de champ moléculaire à l'intérieur d'un sous-réseau, n' celui, négatif, entre sous-réseaux; les aimantations I_1 et I_2 sont alors données en fonction d'un champ colinéaire par les deux relations suivantes, si $j = 1/2$, $g = 2$, $\mu = \mu_B$:

$$I_1 = I_{1\infty}\,\text{tgh}\,\frac{\mu H + \mu(n' I_2 + n I_1)}{kT}, \qquad I_2 = I_{2\infty}\,\text{tgh}\,\frac{\mu H + \mu(n' I_1 + n I_2)}{kT},$$

d'où l'on déduit la température d'ordre de chacun des sous-réseaux ou température de Néel de l'antiferromagnétique

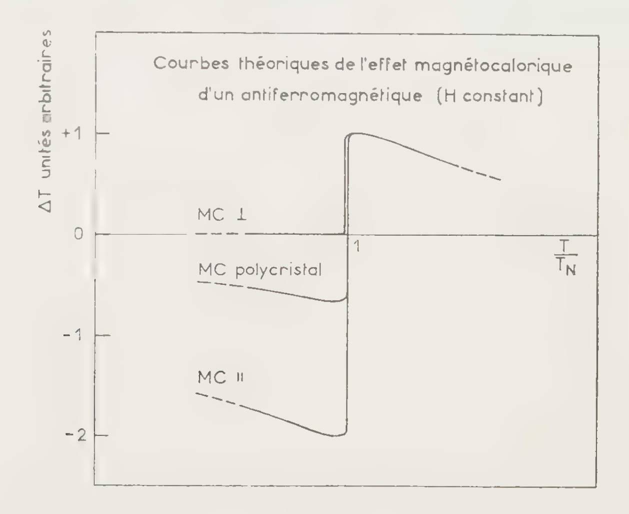
$$T_N = \frac{\mu I}{2k}(n - n'), \qquad \text{où} \quad \frac{I}{2} = I_{1\infty} = I_{2\infty} = \frac{N\mu}{2}.$$

La susceptibilité initiale $\chi_{\parallel}$, en fait valable pour les antiferromagnétiques

usuels dans tout le domaine de champ habituellement accessible, s'obtient selon la méthode de Bitter [4], en introduisant les deux coefficients n et n'

$$\chi_{\parallel} = \frac{d(I_1 + I_2)}{dH} = \frac{\frac{\nu I}{k}}{\frac{T}{1-i^2} - (n+n')\frac{\nu I}{2k}} = \frac{C}{\frac{T}{1-i^2} - \theta},$$

où $i^2 = (I_{1_{sp}}/I_{1\infty})^2 = (I_{2_{sp}}/I_{2\infty})^2$. $\chi_{\parallel}$ est maximum à T_N, point de Néel, où $\chi_{T_N} = -1/n'$; T_N et θ sont liés par la relation $T_N/\theta = (n-n')/(n+n')$. Au-dessus de T_N, $I^2 = 0$, et l'expression donne immédiatement la loi du paramagnétisme $1/\chi = (T-\theta)/C$ qui s'extrapole vers zéro pour $T = \theta$.



Pour $d(1/\chi_{\parallel})/dT$ on obtient l'expression suivante valable dans toute l'échelle de température ($i^2 = 0$ pour $T > T_N$) :

$$\frac{d\left(\frac{1}{\chi_{\parallel}}\right)}{dT} = \frac{1}{C}\left[\frac{1 - i^2(1+2A)}{(1-i^2)^2}\right], \qquad \text{où} \quad A = \frac{1}{\frac{T}{T_N(1-i^2)} - 1}$$

qui se calcule numériquement à partir des valeurs de l'aimantation réduite i d'un sous-réseau et sa température réduite T/T_N [5]. On trouve ainsi que $d(1/\chi_{\parallel})/dT$ qui est constant et égal à $1/C$ pour $T > T_N$, subit une discontinuité à T_N pour devenir négatif et égal $-2/C$ puis décroît rapidement avec la température. Il s'ensuit que l'effet magnétocalorique $c_J dT = T/2\,[d(1/\chi_{\parallel})/dT]\,d(J^2)$ change de signe à T_N. ΔT porté en fonction de J^2 est représenté à chaque température par une droite passant par l'origine ; la pente de ces droites change brusquement de signe à T_N : exprimée en unités relatives elle passe de -2 à $+1$ au passage par T_N à températures croissantes. ΔT mesuré à champ constant et porté en fonction de T devrait avoir une variation relative comme

indiqué sur la figure; l'importance de la discontinuité et la rapidité de la décroissance de l'effet de part et d'autre de $T/T_N = 1$ sont fonctions de n et n'.

L'expression de la susceptibilité $\chi_\perp$ a été donnée pour la première fois par L. Néel ([7]) puis par Van Vleck ([6]). Si l'on néglige l'énergie d'anisotropie, on obtient : $\chi_\perp = -1/n'$.

Puisque n' est indépendant de T, $d(1/\chi_\perp)/dT = 0$ et l'effet magnétocalorique mesuré dans ces conditions est nul au-dessous de T_N. Au-dessus de T_N le cristal est paramagnétique, $\chi = C/(T-\theta)$, et l'effet magnétocalorique redevient fini après une discontinuité à T_N.

Pour un polycristal il faut au-dessous de T_N, tenir compte de la répartition des cristallites et l'on obtient :

$$c_J\,dT = \frac{T}{6}\,\frac{d\left(\frac{1}{\chi_\parallel}\right)}{dT}\,d(J^2).$$

Les mesures que nous avons effectuées sur $MnAu_2$ ([8]) et MnAs ([9]) dans leurs états antiferromagnétiques concordent qualitativement avec les résultats ci-dessus.

Parmi les applications possibles de l'effet magnétocalorique d'un antiferromagnétique, en plus de l'identification d'un antiferromagnétique et de la détermination de ses paramètres, il y a peut-être la possibilité d'obtention de très basses températures. Ainsi avec un antiferromagnétique dont le point de Néel et le point de Curie seraient convenablement situés, près du zéro absolu, on pourrait penser à une désaimantation au-dessus de T_N, suivie d'une aimantation adiabatique au-dessous de T_N; de même on pourrait envisager d'aimanter adiabatiquement un antiferromagnétique au-dessous de son point de Néel, puis refroidir avec celui-ci un paramagnétique, à la désaimantation duquel on procéderait ensuite, ou *vice versa*.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

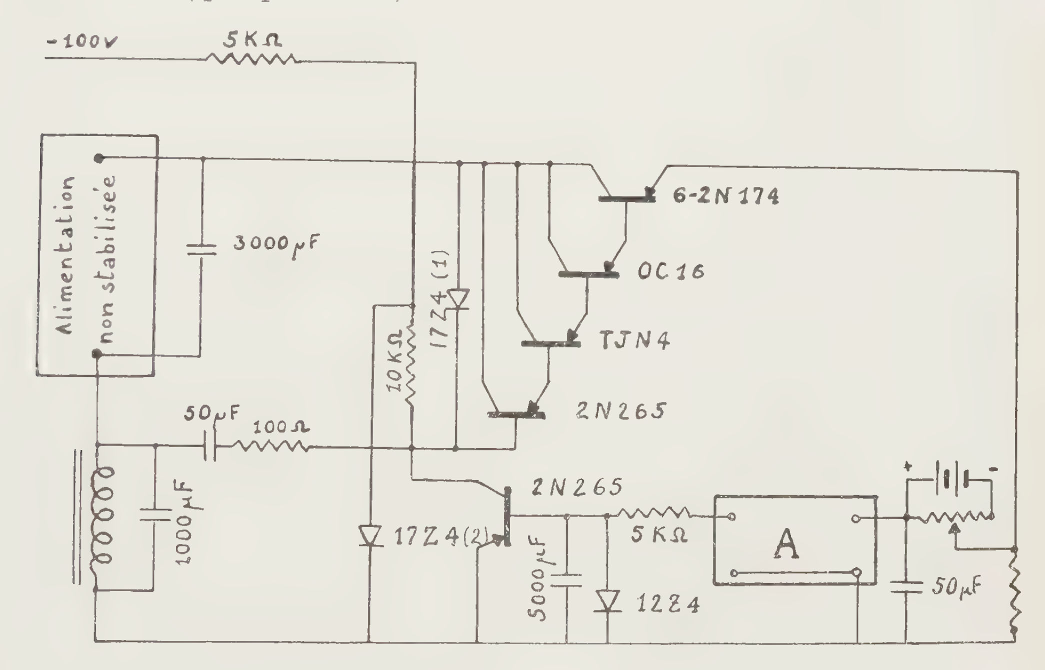
([1]) P. Weiss et R. Forrer, *Ann. Phys.*, 5, 1926, p. 153.
([2]) L. Néel, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 304.
([3]) L. Néel, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.
([4]) F. Bitter, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 79.
([5]) R. Becker et W. Döring, *Ferromagnetismus*, Springer-Verlag, 1939, p. 35.
([6]) J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 85.
([7]) L. Néel, *Ann. Phys.*, 5, 1936, p. 232.
([8]) A. J. P. Meyer et P. Taglang, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 30.
([9]) A. J. P. Meyer et P. Taglang, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1820.

(*Laboratoires Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Alimentation stabilisée à transistors destinée à alimenter un électro-aimant utilisé pour des études de résonance nucléaire.* Note (*) de M. **Michel Sauzade**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur de cette Note propose une alimentation régulée 70 V-15 A stable en courant à 3.10^{-5} près.

L'alimentation que nous avons réalisée est destinée à alimenter un électro-aimant Beaudoin du type IV dont les enroulements ont une résistance de 4,35 Ω et une self-inductance à 50 Hz d'environ 50 mH. Elle comporte une régulation de courant agissant aux très basses fréquences et à la fréquence zéro, et une régulation de tension pour les fréquences plus élevées (quelques hertz).



a. Alimentation. — Le courant continu est obtenu à partir du réseau triphasé non stabilisé. L'alimentation est constituée par un autotransformateur triphasé, un transformateur d'isolement à couplage triangle-étoile et 6 diodes Silec 2015. La tension d'ondulation à 300 Hz est partiellement absorbée par un condensateur de 3 000 μF.

b. Régulation de courant (*fig.* 1.). — On prélève une tension proportionnelle au courant qui traverse l'électro-aimant, aux bornes d'un shunt de 0,1 Ω. Ce shunt est constitué par une bande de manganin immergée dans l'huile. Cette tension est comparée à une tension de référence obtenue

par l'intermédiaire de deux piles au mercure et d'un montage potentiométrique. La tension de référence est rendue proportionnelle à la tension d'alimentation grâce à un couplage mécanique entre le potentiomètre et l'autotransformateur triphasé. La différence entre la tension prélevée aux bornes du shunt et la tension de référence est amplifiée par un amplificateur à courant continu de gain 100 000 dont le bruit ramené à l'entrée est d'environ 20 μV (préamplificateur PMC 12 et AMC 12 de la C.D.C.) (1). Cet amplificateur attaque un transistor à grand gain de courant (2N 265) par l'intermédiaire d'un circuit RC permettant de stabiliser le système en introduisant un affaiblissement convenable. Ce transistor dont l'émetteur est à la masse, attaque un amplificateur de puissance constitué par les transistors 2N 265, TJN 4 et OC 16. L'élément régulateur est constitué par six transistors 2N 174 montés en parallèle.

La stabilisation de courant est obtenue en stabilisant la tension aux bornes du shunt. Ce procédé a l'avantage de ne mettre en jeu que de faibles tensions entre le collecteur et l'émetteur du transistor déphaseur [ce qui n'était pas le cas dans un schéma proposé par R. L. Garwin (2)] et, par suite, permet d'utiliser des transistors d'impédance d'entrée élevée. Une diode Zener (12 Z 4) protège la jonction émetteur-base du transistor déphaseur contre les surtensions pouvant survenir lorsque le système décroche. La diode Zener 17 Z 4 (1) limite la chute de tension dans les transistors 2N 174 à 13,5 V environ en cas de surtension trop importante sur le réseau. Le condensateur de 50 μF placé à l'entrée du préamplificateur évite la saturation de l'amplificateur par des tensions de fréquences élevées (en particulier pour la fréquence de 300 Hz).

c. Régulation de tension. — La nécessité d'affaiblir les tensions de fréquences élevées dans la chaîne de régulation de courant pour éviter que le système oscille, rend indispensable une régulation de tension pour les fréquences supérieures à quelques hertz et en particulier pour la fréquence 300 Hz. Cette contre-réaction est obtenue grâce à un condensateur de 50 μF qui relie une extrémité de l'enroulement de l'électro-aimant à la base du premier transistor de l'amplificateur de puissance (ceci est rendu possible grâce à l'impédance d'entrée élevée de cet amplificateur). Cette liaison provoque de plus un affaiblissement du gain du transistor déphaseur pour les fréquences élevées grâce au condensateur de 1000 μF placé aux bornes de l'enroulement de l'électro-aimant et contribue ainsi à la stabilité de la chaîne de régulation de courant.

d. Performances. — La tension de ronflement aux bornes de l'électro-aimant est de 13 mV à pleine charge. Le courant à pleine charge (15 A) varie de 0,5 mA lorsque la tension du réseau varie de ± 5 %. Nous espérons pouvoir améliorer la régulation en courant d'un facteur 10 en utilisant un amplificateur continu de bruit plus faible. L'observation du déplacement

d'une raie de résonance nucléaire confirme les résultats énoncés précédemment.

(*) Séance du 22 décembre 1958.
([1]) Compagnie des Compteurs.
([2]) R. L. Garwin, *Rev. Sc. Instr.*, mars 1958, p. 223.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Faculté des Sciences, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Laboratoire de Recherches de la R. N. U. R.*)

OPTIQUE. — *Détermination des constantes optiques de couches très minces de plomb sous vide et dans l'air.* Note (*) de M. **Jean Trompette**, transmise par M. Jean Cabannes.

On a étudié expérimentalement les changements des propriétés optiques des couches très minces de plomb lorsqu'elles passent du vide dans l'air. On a mis en évidence une importante variation des indices de la couche pour les courtes longueurs d'onde. L'épaisseur des couches ne paraît pas varier lorsqu'elles subissent l'action de l'air.

Les couches très minces de plomb n'ont fait l'objet, à notre connaissance, que d'un petit nombre d'études. G. B. Sabine ([1]) a déterminé dans l'air le facteur de réflexion de couches très épaisses entre 400 et 4400 Å. H. Hartzler ([2]) a mesuré le facteur de transmission, en incidence normale, de couches épaisses de divers métaux, parmi lesquels le plomb, pour rechercher une bande de transparence. Il ne semble pas que les couches très minces, d'épaisseur inférieure à 50 mμ aient été étudiées. Il nous a donc paru intéressant de faire cette étude sous vide, et dans l'air, au moyen de l'appareillage que nous avons mis au point ([3]).

Les couches ont été projetées simultanément sur un support prismatique en quartz cristallin et sur une lame de quartz à faces planes et parallèles, à la vitesse de 1 mμ à la seconde, sous une pression de 5.10^{-5} mm Hg. On a mesuré, les facteurs de transmission T, de réflexion côté air R et côté support R′, pour quatre longueurs d'onde : $\lambda = 3\,700$ Å, $\lambda = 4\,358$ Å, $\lambda = 5\,461$ Å et $\lambda = 7\,000$ Å. Le changement de phase à la réflexion, côté support, φ'_r, a été mesuré seulement pour $\lambda = 5\,461$ Å.

Dans le vide les propriétés optiques varient lentement. Pour éviter que leur variation en fonction du temps ne nuise à la détermination des constantes optiques, on a groupé les mesures concernant une même longueur d'onde. En agissant de cette façon T, R et R′ ne varient que de quelques millièmes en valeur absolue pendant le temps nécessaire pour faire ces mesures.

En général, les facteurs de réflexion et de transmission, ainsi que le changement de phase φ'_r, varient lorsqu'on fait entrer l'air dans l'évaporateur. Ces

variations sont très rapides. Des mesures de facteurs de transmission pour $\lambda = 5461$ Å, faites immédiatement après l'entrée de l'air et faites 15 h après, montrent que T n'a pas changé durant ce laps de temps. L'action de l'air est donc instantanée. Elle est pratiquement nulle pendant les heures qui suivent l'entrée de l'air dans la cloche. La couche d'oxyde qui se forme doit être complètement protectrice. On remarque que les variations de T, lorsqu'on passe du vide à l'air, sont importantes pour les grandes longueurs d'onde et les faibles épaisseurs, alors que R ne varie que très peu, tandis que R′ diminue de plus de 10 %. Dans les mêmes conditions, R et R′ varient davantage, pour $\lambda = 3700$ Å, que dans le visible. Le changement de phase φ'_r, pour $\lambda = 5461$ Å est toujours un retard qui va en augmentant avec l'épaisseur. Pour une couche donnée, l'entrée de l'air tend à augmenter le retard.

Il est à noter que ces couches, dans l'air, ne sont pas encore conductrices. Elles ne le deviennent que pour des épaisseurs supérieures à 65 mμ. Les indices et l'épaisseur réelle, déterminés par la méthode de Malé (4), sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Indices et épaisseur de couches minces de plomb sous vide et dans l'air.

d_m (mμ).	Vide.			Air.		
	d.	ν.	$\varkappa$.	d.	ν.	$\varkappa$.
			$\lambda = 3\,700$ Å.			
11,4..........	24	2,25	0,56	23	1,9	0,76
17,1..........	29	3,0	0,9	29	2,15	1,1
22,6..........	32	4,4	0,88	26	2,25	1,8
28,5..........	36	4,0	1,1	31,5	1,75	1,95
34,2..........	43,7	3,5	1,2	41	1,3	1,6
			$\lambda = 4\,358$ Å.			
11,4..........	26	2,0	0,36	23	2,05	0,55
17,1..........	29	2,45	0,65	30	2,45	0,9
22,6..........	33	3,45	0,76	–	–	–
28,5..........	36	3,9	1,3	–	–	–
34,2..........	43	3,14	1,29	37	1,8	2,08
			$\lambda = 5\,461$ Å.			
11,4..........	21	2,0	0,3	23,3	1,9	0,4
17,1..........	27	2,4	0,6	27,8	2,3	0,62
22,6..........	33	2,65	0,7	30,2	2,7	1,0
28,5..........	33	3,55	1,06	35	3,35	1,0
34,2..........	38	4,35	0,78	42,5	3,2	1,28
			$\lambda = 7\,000$ Å.			
11,4..........	20	2,1	0,35	24	1,9	0,34
17,1..........	27	2,45	0,45	24	2,4	0,6
22,6..........	36	2,5	0,62	33,6	2,6	0,85
28,5..........	37	2,8	0,95	33,8	2,8	1,15
34,2..........	45	3,4	1,02	42,2	3,0	1,2

Si l'on trace les courbes donnant ν et χ, en fonction de l'épaisseur massique, on constate que dans le visible ν et χ ne varient que très peu lorsqu'on passe du vide à l'air. Par contre, dans l'ultraviolet, ν et χ varient davantage, dans les mêmes conditions. Ces faits sont nettement visibles sur la figure 1 qui donne les variations des indices en fonction de l'épaisseur massique pour $\lambda = 7\,000$ Å et $\lambda = 3\,700$ Å.

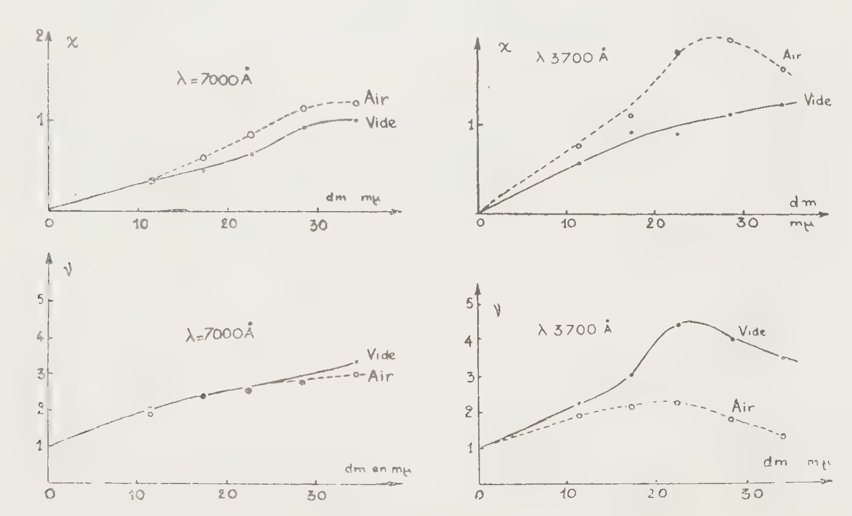


Fig. 1. — Variations des indices des couches très minces de plomb déposées sur quartz en fonction de l'épaisseur massique, sous vide et dans l'air.

Pour une même couche et pour plusieurs longueurs d'onde, dans le vide et dans l'air, les épaisseurs déterminées sont assez voisines; *il ne paraît pas y avoir de variation systématique de l'épaisseur lorsque la couche passe du vide à l'air.* La variation des indices devrait s'expliquer par une variation de structure de la couche sous l'effet de la pression, et par l'oxydation superficielle des microcristallites.

Il est cependant très difficile de se rendre compte, ici, de l'importance relative des deux phénomènes.

La moyenne des épaisseurs pour une même couche, donne les coefficients de remplissage suivants : 0,49, 0,61, 0,70, 0,82 et 0,82. Ces valeurs sont comparables aux coefficients de remplissage des couches minces de palladium [5].

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) G. B. Sabine, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064.

(2) H. Hertzler, *J. Opt. Soc. Amer.*, 24, 1934, p. 339.

(3) J. Trompette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 753.

(4) D. Malé, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10.

(5) D. Malé et J. Trompette, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 128.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Spectre Raman de l'aniline en phase liquide.* Note de M. **André Kahane** et Mme **Josette Kahane-Paillous**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude du spectre Raman de l'aniline en phase liquide : on évite la décomposition de l'aniline sous l'effet de la lumière en opérant à — 4°C. Observation de 51 raies dont 26 proviennent de vibrations fondamentales.

L'observation du spectre Raman de l'aniline en phase liquide est rendue difficile par le fait que ce composé présente une grande sensibilité à la lumière : le liquide irradié jaunit rapidement par suite de la formation de produits d'oxydation colorés et l'augmentation de son pouvoir absorbant dans la région spectrale utilisée (voisinage de la raie 4 358 Å du mercure) affaiblit considérablement le phénomène de diffusion Raman.

Aussi les données existant en spectrographie Raman pour l'aniline sont-elles moins nombreuses et moins sûres que celles dont on dispose pour des composés analogues [*voir* par exemple (1)]. Cependant, Venkateswaran et Pandya (2) ont obtenu un spectre plus riche en utilisant un dispositif expérimental permettant de remplacer l'aniline irradiée par un produit fraîchement distillé dès qu'une teinte jaune apparaissait. Ils ont ainsi relevé 39 raies Raman dont ils ont mesuré la fréquence et le degré de polarisation, et pour lesquelles ils ont proposé une attribution.

Nous avons pensé qu'il serait possible de diminuer dans une grande proportion la vitesse de formation des produits d'oxydation de l'aniline en opérant à aussi basse température que possible.

L'aniline cristallisant à — 7° C, nous avons maintenu la température à — 4° C pendant toute la durée d'exposition. Nous avons employé un dispositif expérimental servant ordinairement à l'étude des spectres Raman de cristaux à basse température. Le spectrographe utilisé est un appareil Huet à deux prismes d'ouverture *f*/1,9 et de dispersion 30 Å/mm dans la région étudiée. L'aniline (produit Prolabo RP bidistillé) a été irradiée par deux arcs à mercure Gallois haute pression.

Dans une première expérience d'une durée de 20 h, nous avons observé un très faible jaunissement de l'échantillon et nous avons obtenu un spectre riche mais peu intense. Dans une deuxième expérience, l'échantillon a été irradié à travers deux filtres de nitrobenzène en solution dans l'alcool, destinés à éliminer les raies 4 046 et 4 078 Å du mercure. Le jaunissement a été insensible pendant la durée de la pose (40 h) et le spectre obtenu s'est révélé beaucoup plus intense que dans le premier cas.

Nous y avons relevé 51 raies Raman dont 26 correspondent à des fréquences de modes normaux de vibration de la molécule d'aniline. 18 autres

raies correspondent à des combinaisons de ces fréquences. Nous n'avons pu donner aucune interprétation pour 7 des raies relevées.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les fréquences fondamentales observées (en cm^{-1}) en indiquant entre parenthèses l'intensité relative des raies Raman qui leur correspondent.

124 (1), 166 (1), 231 (4), 381 (2 dL) (*), 405 (1) ?, 530 (3), 620 (4), 759 (3 dL), 815 (8), 825 (7), 997 (10), 1027 (9), 1107 (2 ddLL), 1154 (6), 1175 (5), 1272 (7 dL), 1385 (3 LL), 1550 (4 L), 1601 (9), 1613 (2), 2 492 (5 dL), 2 862 (4 dL), 3 045 (6 dL), 3 346 (8), 3 490 (3).

(*) d, raie diffuse; dd, raie très diffuse; ?, raie douteuse; L, raie large, LL, raie très large.

Une discussion approfondie des résultats obtenus, donnant en particulier l'attribution des fréquences fondamentales aux différents modes normaux de vibration, sera publiée ultérieurement en même temps qu'un travail sur le spectre d'émission dans le proche ultraviolet de la vapeur d'aniline.

(1) Kohlrausch, *Ramanspektren*, Springer, Leipzig, 1943.
(2) Venkateswaran et Pandya, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 15 A, 1942, p. 390.

(*Laboratoire des Recherches physiques*, 1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e et *Laboratoire de Chimie physique*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre infrarouge, dans la région de 3 μ, de divers échantillons de quartz clair et irradié aux neutrons*. Note (*) de M. **Armand Hadni**, Mlle **Lucienne Taurel**, MM. **Michel Paillette** et **Ali Lankoande**, transmise par M. Louis Néel.

Description d'une structure fine, variable suivant les échantillons et attribuée à des impuretés ou des défauts de réseau. Elle est modifiée par irradiation aux neutrons.

Le quartz présente une bande d'absorption bien connue entre 2,7 et 3,4 μ, décomposable en raies (1), (2). Nous avons constaté que cette structure fine, qui dépend des échantillons examinés, peut comporter neuf raies que nous désignerons comme suit :

B = 2,70 μ (3 703 cm^{-1}); C = 2,76 μ (3 623 cm^{-1}); D = 2,83 μ (3 533 cm^{-1});
E = 2,89 μ (3 494 cm^{-1}); F = 2,93 μ (3 412 cm^{-1}); G = 3,00 μ (3 334 cm^{-1});
H = 3,10 μ (3 226 cm^{-1}); I = 3,26 μ (3 067 cm^{-1}); J = 3,38 μ (2 958 cm^{-1}).

Les divers cristaux que nous avons examinés ont les provenances suivantes :

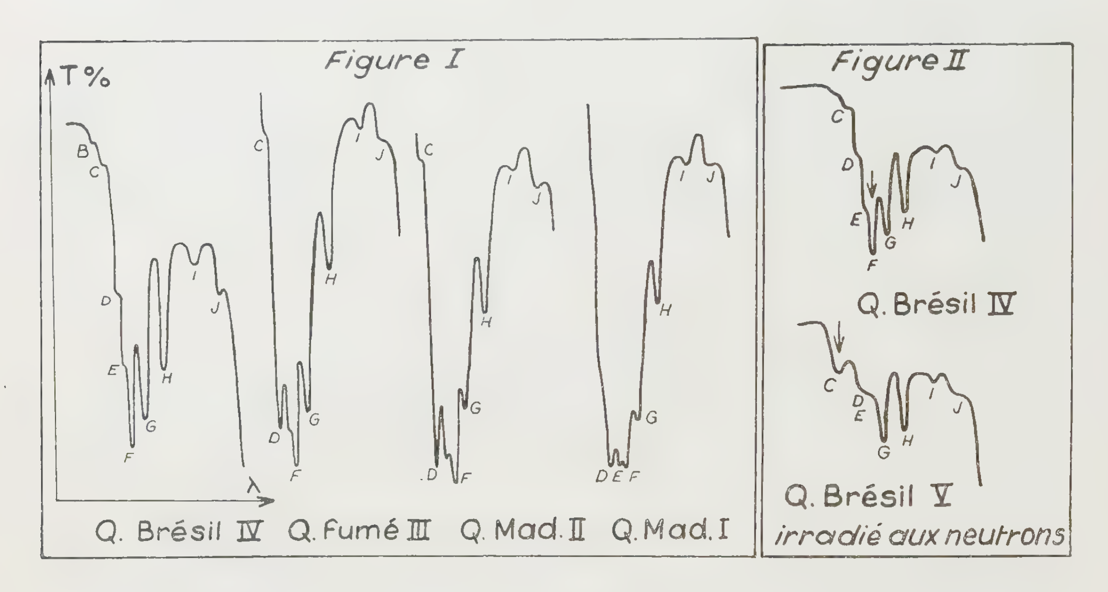
— échantillons I et II, Madagascar, excellente qualité optique;
— échantillon III, Madagascar, quartz fumé;

— échantillon IV, Brésil, excellente qualité optique;

— échantillon V, identique à l'échantillon IV ayant subi une irradiation par les neutrons (dose totale : $6,72.10^{17}$ neutrons thermiques, $3,30.10^{18}$ neutrons rapides).

Pour tous les cristaux concernant la figure 1 (épaisseur égale à 25 mm), la raie F est la plus intense et l'on a :

$$F > G > H > I = J.$$



Toutefois, la raie H est particulièrement marquée dans le cas du quartz du Brésil et suffirait à le caractériser s'il ne présentait des différences encore plus nettes :

Pour le quartz du Brésil (IV), les coefficients d'absorption des raies D et E sont très faibles, ils sont égaux ou supérieurs à celui de la raie G, respectivement dans les échantillons (III) et (II); ils sont égaux à celui de la raie F dans le cas de l'échantillon (I).

On notera que le quartz fumé naturel (III) est plus transparent dans cette région du spectre que le quartz incolore (II), la différence des transmissions atteint 20 % au centre de la bande et diminue de part et d'autre; une mesure effectuée à l'aide d'un appareil à double faisceau montre qu'il n'apparaît aucune différence de structure fine.

Aucun des coefficients d'absorption de ces raies ne semble intrinsèque. Contrairement à l'hypothèse de certains auteurs ([1]), ([3]), ([4]), il faut attribuer leur origine à des impuretés ou à des défauts de réseau.

L'échantillon (IV) a été coupé en deux cubes de côté égal à 10 mm; la figure 2 représente les spectres d'absorption de ces deux échantillons, l'un ayant été irradié aux neutrons (V). Une résolution meilleure nous

permet de préciser les résultats de Primak (5). La raie F, la plus intense avant l'irradiation, disparaît complètement et la raie C qui caractérise l'absorption de certaines catégories de silices est renforcée. De plus, les raies D et E se confondent.

D'autre part, nous avons constaté que la raie F du quartz incolore est exaltée par rapport aux raies E, G et H lorsque la lumière traverse le cristal suivant la direction de l'axe optique.

Le résultat le plus important de cette étude est que la bande C apparaît déjà faiblement dans le quartz naturel. Il semblerait donc que le quartz naturel contienne déjà des défauts de réseau identiques à ceux qui existent dans la silice. Par irradiation, le nombre des défauts de réseau augmente, comme le montre l'étude de l'intensité de la lumière diffusée qui, pour l'échantillon V (avec $\lambda = 5\,460$ Å) est huit fois plus considérable après irradiation.

(*) Séance du 5 janvier 1959.
(1) DREISH, *Z. Phys.*, 42, 1927, p. 426.
(2) DRUMMOND, *Proc. Roy. Soc.*, A 153, 1936, p. 318.
(3) PLYLER, *Phys. Rev.*, 33, 1929, p. 48.
(4) SAKSENA, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 12 A, 1941, p. 93.
(5) W. PRIMAK, FUSCH et DAY, *J. Amer. Cer. Soc.*, 38, 1955, p. 136.

PHYSIQUE DE L'ÉTAT SOLIDE. — *Influence d'un champ magnétique sur les raies de fluorescence bleue ou d'absorption lumineuse de certains cristaux de sulfure de cadmium pur refroidis à 4,2°K.* Note (*) de MM. **Evgueni F. Gross**, **Edmond Grillot**, **Boris P. Zakhartchenia** et Mme **Marguerite Bancie-Grillot**, présentée par M. Francis Perrin.

Un dédoublement Zeeman a pu être observé sur trois raies de fluorescence de cristaux de sulfure de cadmium pur préparés par sublimation avec fort gradient de température, refroidis à 4,2°K. Cet effet n'est accompagné d'aucun déplacement diamagnétique (1).

Dans une précédente Note (2), nous avons apporté des précisions complémentaires sur une nouvelle sorte d'émission fluorescente manifestée à 4,2° K par certains cristaux de sulfure de cadmium pur, que deux d'entre nous avaient précédemment observée et avaient attribuée à l'annihilation d'excitons (3). Nous avons également étudié le spectre d'absorption lumineuse à 4,2° K des mêmes cristaux, qui s'est révélé moins complexe que celui d'échantillons du même composé préparés par d'autres méthodes (4). Nous avons enfin signalé la polarisation perpendiculaire à l'axe sennaire du cristal, d'une part de l'ensemble des raies de fluorescence, d'autre part de l'absorption lumineuse limite.

Poursuivant nos recherches, il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence que peut exercer un puissant champ magnétique sur ces raies de fluorescence ou sur ces raies d'absorption. Ces travaux ont été également effectués à l'Institut physicotechnique de l'Académie des Sciences, à Léningrad.

L'échantillon étudié était un monocristal ayant pour dimensions : 4×2 mm × 50 à 60 μ. Les caractéristiques de son émission fluorescente comme de son absorption lumineuse étaient celles décrites précédemment (²). Disposé dans une orientation cristallographique repérée, il était installé dans un cryostat à hélium liquide suffisamment étroit pour pouvoir être lui-même placé dans l'entrefer d'un puissant électro-aimant. La fluorescence était excitée par la raie 3 650 Å du mercure. La lumière était analysée à l'aide d'un spectrographe à réseau de 2 m de distance focale, utilisé dans le premier ou le deuxième ordre et ayant, dans ce dernier, une dispersion d'environ 1,7 Å/mm dans la région spectrale considérée.

La nécessité d'employer ici une très mince fente d'entrée du spectrographe (0,03 mm) et de limiter l'exposition photographique au temps séparant deux remplissages successifs du cryostat en hélium liquide, ne nous a permis d'observer l'influence du champ magnétique que sur les raies les plus fines et les plus intenses du spectre de fluorescence.

1. *Champ magnétique perpendiculaire à l'axe sennaire du cristal.* — Dans une première série d'expériences, nous avons placé le cristal de telle sorte que son axe sennaire soit perpendiculaire au champ magnétique appliqué. Comme le montre la photographie 1, obtenue avec un champ magnétique de 28 000 Oe, la raie de fluorescence la plus intense $\lambda = 4\,870{,}0$ Å, ainsi que la raie voisine $\lambda = 4\,868{,}2$ Å (²), beaucoup moins intense, se sont alors montrées dédoublées. Sur le cliché photographique original, on distingue aussi, assez faiblement que la raie $\lambda = 4\,861{,}4$ Å est également dédoublée. L'écartement entre les deux composantes remplaçant chaque raie est respectivement, dans l'ordre précédent : 0,58, 0,8 Å et 1,2 à 1,3 Å.

D'une manière analogue aux raies simples observées en l'absence de champ magnétique, les composantes de ces doublets sont constituées de lumière polarisée perpendiculairement à l'axe sennaire du cristal. Elles restent, en effet, parfaitement observables à travers un nicol orienté $E \perp c$ (donc $E // H$); l'extinction est, au contraire, presque totale si l'on tourne le nicol de 90°. Ainsi, *les doublets sont constitués de composantes* π; pour cette orientation du cristal par rapport au champ magnétique, les composantes σ ne sont pas observables.

2. *Champ magnétique parallèle à l'axe sennaire du cristal.* — Au contraire, l'observation de composantes σ devient possible lorsque la même expérience est faite en disposant le cristal de telle sorte que son axe sennaire

soit parallèle au champ magnétique. Mais dans ces conditions, aucune de ces trois raies ne manifeste de dissociation Zeeman, comme le montre la photographie 2 reproduisant le spectre alors obtenu pour H = 0 et H = 28 000 Oe.

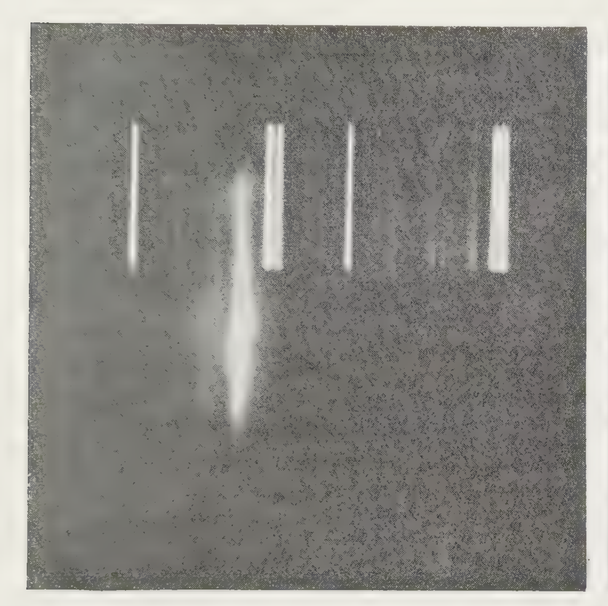


Fig. 1.

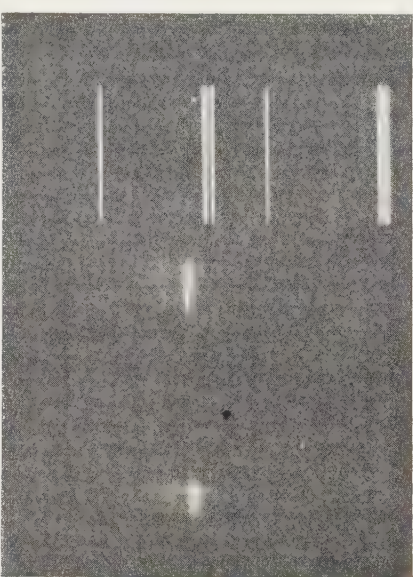


Fig. 2.

En résumé, selon l'orientation du cristal, le champ magnétique fait apparaître, soit un doublet de composantes π, soit une seule raie correspondant à une composante σ. Ce résultat rappelle ceux observés dans quelques cristaux contenant des ions de terres rares.

Par contre, quelle que soit l'orientation du cristal par rapport au champ magnétique, le centre de gravité des composantes ne montre aucun déplacement sensible vers les grandes longueurs d'onde. Observé, par contre, dans le cas du protoxyde de cuivre ([1]), un tel déplacement indique que le système émetteur possède un électron de grande orbite par rapport aux paramètres réticulaires. Inversement, si l'on admet que la série des raies de luminescence observées dans cette sorte de cristaux de sulfure de cadmium est due à l'annihilation d'excitons ([3]), l'absence de déplacement diamagnétique indiquerait que les rayons d'orbites de ces excitons seraient beaucoup plus petits que dans le cristal de protoxyde de cuivre.

Étude de l'absorption lumineuse. — Nous avons également effectué quelques recherches sur l'influence du champ magnétique sur les raies d'absorption lumineuse du même cristal. Sans analyseur, ou avec un nicol orienté $E // c$, la raie d'absorption $\lambda = 4\,869{,}1$ Å est trop faible pour qu'un effet Zeeman ait pu être observé nettement. En disposant le nicol $E \perp c$,

la limite d'absorption est déplacée ([2]); seule la raie d'absorption précédente subsiste : elle est beaucoup plus intense et sa largeur atteint 1,62 Å. En plaçant alors le cristal dans un champ magnétique de 28 000 Oe, dirigé perpendiculairement à son axe sennaire, cette raie d'absorption à bords très nets s'élargit jusqu'à 2,24 Å. Cet effet pourrait provenir du dédoublement du niveau en deux composantes empiétant l'une sur l'autre. Comme ici, on a l'orientation E//H, il s'agirait encore d'un doublet π, rappelant le fait constaté en fluorescence. Des expériences seront ultérieurement effectuées pour tenter de confirmer ce résultat.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

([1]) E. F. Gross et B. P. Zakhartchenia, *J. Phys. Rad.*, **18**, 1957, p. 68.

([2]) M. Bancie-Grillot, E. F. Gross, E. Grillot et B. S. Razbirine, *Comptes rendus*, **248**, 1959, p. 86.

([3]) E. Grillot, M. Bancie-Grillot, P. Pesteil et A. Zmerli, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1794; E. Grillot, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 822.

([4]) E. F. Gross et M. A. Iakobson, *Dokl. Acad. Sc. U. R. S. S.*, **102**, 1955, p. 485.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la formation d'astate* 210 *et* 211 *par spallation du thorium* 232 *par des protons de* 160 MeV. Note de MM. **Marc Lefort, Gabriel Simonoff** et **Xavier Tarrago**, présentée par M. Francis Perrin.

Au cours de recherches effectuées au synchrocyclotron d'Orsay sur les réactions de spallation du thorium 232 par des protons de 160 MeV, on a pu mettre en évidence par séparation radiochimique et analyse des spectres α les isotopes de l'astate de masses 210 et 211, et calculer leur section efficace de formation.

Les réactions nucléaires dites de spallation sont produites par des particules accélérées à une énergie suffisante pour que plusieurs nucléons ou fragments légers de noyau soient émis par le noyau cible. Pour les noyaux lourds soumis à des protons d'énergie 160 MeV, les calculs indiquent que l'interaction directe de la particule incidente avec un ou plusieurs nucléons conduit à la sortie moyenne de 0,9 neutron et 0,5 proton par choc inélastique ([1]). L'énergie restant dans le noyau conduit alors au phénomène d'évaporation de nucléons, principalement de neutrons, puis lorsque le paramètre Z^2/A a atteint une valeur assez élevée, la fission entre en compétition avec l'évaporation.

La séparation radiochimique des différents éléments ainsi produits et l'étude de leur décroissance par émission α, β^- ou capture électronique nous ont permis de mesurer les sections efficaces de diverses réactions qu'on peut écrire schématiquement (p, xp, yn) induites sur le thorium 232 par des protons accélérés à 160 MeV dans le synchrocyclotron de la Faculté des Sciences de Paris à Orsay ([2]).

Au cours des ces recherches qui seront décrites en détail par l'un de nous ([3]),

il a été possible d'identifier deux isotopes de l'astate de masses 210 et 211. ^{210}At a été également trouvé par Lindner et Osborne [3] au cours de travaux sur la spallation de ^{232}Th par des protons de 340 MeV, et ^{211}At par Kourtchatov et al. [5] en bombardant du bismuth par des protons de 480 MeV.

1. *Séparation et identification de l'astate.* — Après attaque acide de la cible de thorium métallique irradiée pendant quelques minutes par un faisceau d'intensité moyenne de quelques microampères, on a isolé par dépôt électrolytique spontané sur argent les éléments 84 et 85. D'après des expériences de contrôle effectuées avec le polonium 210, le rendement de dépôt dans les conditions où nous avons opéré est de 89 % pour le polonium et certainement supérieur pour l'astate (HNO_3 0,3 N, lame d'argent de 20 cm^2 de surface tournant rapidement). Des précautions ont été prises pour recueillir l'astate qui aurait pu être volatilisé au moment de l'attaque de la cible. On a utilisé pour cela un récipient entièrement étanche composé de deux parties. La première servait à l'attaque de la cible, à l'évaporation sous un léger vide de la solution d'attaque et à la reprise par HNO_3 0,3 N. Dans la seconde on condensait l'astate et le polonium éventuellement volatilisés dans un piège à azote liquide. L'ensemble de l'appareil, sauf le piège, était chauffé sous épiradiateur pour éviter les dépôts sur les parois. Dans les deux parties du récipient on faisait tourner ensuite une lame d'argent. Les trois quarts de l'astate ont été récupérés dans le produit de l'attaque et le dernier quart dans les produits de la distillation. Le polonium restait par contre presque entièrement dans la première partie. On a vérifié qu'aucun émetteur α n'était déposé dans d'autres parties de l'appareil. Les sources étaient prêtes pour l'analyse des rayons α 1 h et demie après la fin de l'irradiation.

L'analyse des raies α était faite à l'aide d'une chambre d'ionisation à collection électronique et d'un sélecteur d'amplitude à 50 canaux. Nous avons mis en évidence ainsi, outre le polonium 210, l'astate 210 qui, par capture électronique de période 8,3 h conduit au polonium 210 dont on a observé l'accumulation par la raie α de 5,3 MeV. L'astate 211 de 7,5 h de période a été identifié à la fois par l'énergie de ses rayons α de 5,86 MeV (40,9 %) et par le polonium 211 (énergie α de 7,44 MeV) issu de la décroissance par capture électronique (59,1 %).

2. *Sections efficaces.* — Les sections efficaces absolues ont été déterminées en irradiant en même temps que le thorium une feuille mince de 1/100e de millimètre d'aluminium. La réaction ^{27}Al $(p, p\,3n)$ ^{24}Na a une section efficace égale à $9{,}0.10^{-3}$ barns pour 160 MeV [6]. La mesure de l'intensité β^- du sodium 24 permet donc de calculer le flux de protons arrivant sur la surface du thorium.

Nous avons trouvé $0{,}21.10^{-3}$ barns *pour* ^{211}At *et* $1{,}8.10^{-3}$ barns *pour* ^{210}At. Ces valeurs sont relativement importantes comparées à la section efficace totale de choc inélastique (1,6 à 1,8 barns) et nous nous sommes demandés si

elles ne correspondaient pas à des éléments plus lourds à vie courte qui, par filiation, conduiraient à ces deux isotopes. Par exemple, on peut imaginer que par émissions α, $^{210}_{85}$At proviendrait de $^{218}_{89}$Ac et $^{214}_{87}$Ac. Mais aucun de ces parents n'est connu. De même on ne peut trouver aucun nuclide connu de vie courte qui par capture conduirait à ^{210}At et l'émanation 211 a une période trop longue (16 h) pour que de l'astate se soit accumulé avant la séparation.

La formation par spallation des isotopes de l'astate de masses 210 et 211 correspondrait en principe au départ de 6 protons et de 16 et 17 neutrons (réaction p, $6p$, $16n$). Les calculs basés sur le mécanisme de cascade d'interaction directe suivie de l'évaporation du noyau composé excité ne permettent de rendre compte du départ d'un aussi grand nombre de nucléons, et particulièrement de protons, avec une probabilité correspondant aux sections efficaces observées. Une hypothèse consisterait à imaginer qu'outre l'évaporation et la fission, un phénomène d'émission α pourrait avoir lieu à partir du noyau excité (par exemple ici $^{219}_{89}$Ac), en supposant que l'énergie d'excitation soit en quelque sorte localisée. Cette idée a été exprimée dans un autre domaine, celui des réactions photonucléaires, par Igo et Wegner (7).

(1) METROPOLIS, BIVINS, STORM, TURKEVICH, MULLER et FRIEDLANDER, *Phys. Rev.*, **110**, 1958, p. 185.

(2) JOLIOT, *L'âge nucléaire*, 11, 1958, p. 183; RIOU, *ibid.*, 12, 1958, p. 245.

(3) SIMONOFF, *Thèse* (en préparation).

(4) *Phys. Rev.*, **103**, 1956, p. 378.

(5) *J. Eksp. Teor. Fiz.*, 35, 1958, p. 56.

(6) HICKS, STEVENSON et NERVICK, *Phys. Rev.*, **102**, 1956, p. 1390.

(7) *Phys. Rev.*, **102**, 1956, p. 1364.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Haute résolution et mesure des champs faibles par la résonance magnétique nucléaire.* Note de MM. **Gilbert Hochstrasser, Georges Béné** et **Richard Extermann**, transmise par M. Louis Néel.

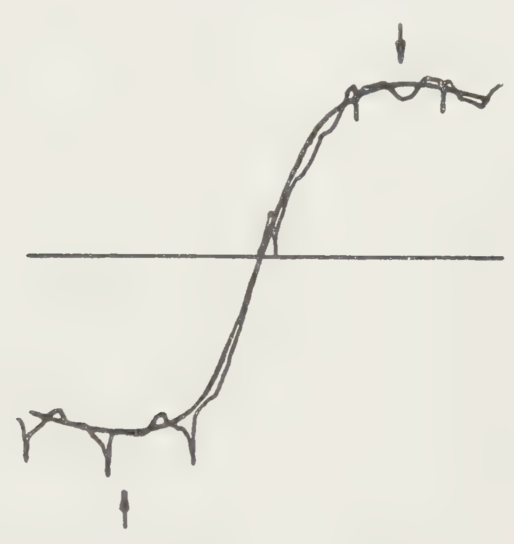
Un échantillon d'une substance telle que l'eau, contenant des protons en quantité importante, placé dans un champ alternatif constant H_0 et soumis à un champ magnétique alternatif H_1 perpendiculaire au premier, est le siège d'une résonance magnétique dipolaire pour une fréquence du champ H_1 définie par $\omega = \gamma H_0$ où, pour le proton

$$\gamma = 2,6753.10^4 \text{ gauss}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

L'acuité de la résonance dépend de divers facteurs. On l'explique habituellement en indiquant la largeur de raie, c'est-à-dire la demi-largeur

à mi-hauteur de la courbe d'absorption, qui est égale à la demi-distance entre extrema de la courbe de dispersion.

Voulant procéder à des mesures de largeurs de raies très faibles, inférieures à 0,1 mg ($= 10^{-4}$ gauss), nous avons construit un spectromètre fonctionnant dans le champ terrestre ($H_0 = 0{,}4522$ gauss), donc à la fréquence de 1925 c/s. Il est composé d'un oscillateur à quartz, débitant dans un pont en T ponté dont l'une des branches est occupée par une bobine d'un volume utile de 6 dm³ ($Q \simeq 130$), d'un amplificateur accordé, d'un « lock-in » sans modulation et d'un enregistreur.



Benzène, très en-dessous de la saturation, $\Delta H \simeq 10{,}5$ μg, rapport $s/b \simeq 20$.

Nous avons cherché à obtenir la plus haute résolution possible. Celle-ci dépend de la stabilité de la fréquence, mais surtout de l'homogénéité du champ H_0, aussi nous sommes-nous placés près de la station de Jussy de l'Institut de Physique [1], lieu éloigné de tout bâtiment de béton armé et de toute ligne à courant continu. La tête de mesure est absolument exempte de fer et de nickel et est placée dans un chalet monté sans pièce de fer, situé à 30 m de l'électronique et de ses transformateurs. La fréquence a été choisie telle que le champ d'appoint à ajouter au champ terrestre pour obtenir la résonance soit aussi faible que possible afin que l'inhomogénéité due aux bobines qui créent ce champ d'appoint soit minime. Pour essayer l'installation, nous avons choisi une substance dont la largeur de raie soit aussi faible que possible, le benzène, pour lequel on peut prévoir $\Delta H \simeq 2$ μg ($2 . 10^{-6}$ gauss). Les nombreuses mesures que nous avons faites nous donnent $\Delta H \simeq 10$ μg. L'élargissement ainsi constaté provient sans doute de la dissymétrie des bobines créant le champ d'appoint lequel est égal à — 6,7 mg ($-6{,}7 . 10^{-3}$ gauss).

La limite de résolution étant suffisamment basse, nous avons alors pu aborder la mesure des largeurs naturelles de raies de résonance très fines ([2]).

Le pointé exact de l'instant de la résonance nous a permis d'autre part de procéder à des mesures de champ terrestre. Ce pointé peut être fait pour une mesure isolée à 1 μg près et pour des mesures se suivant en série sans aucun déréglage à 0,2 μg près (théoriquement à 1/200e de la largeur de raie, lorsqu'on travaille en dispersion, le rapport signal/bruit mesuré étant voisin de 100). La valeur de γ n'étant pas connue à mieux que 10^{-4} environ, on ne peut pas songer à faire des mesures absolues plus précises sans comparaison avec un magnétomètre géophysique. Nous avons ainsi constaté que le champ terrestre à Jussy oscille autour de 0,4589 gauss (octobre).

Des séries de mesures (une résonance toute les 3 mn) nous ont, d'autre part, permis de suivre la variation diurne du champ terrestre à une précision voisine de 10^{-6} et de trouver des dérives horaires (— 60 μg/h, en septembre, vers 9 h T. U.) en parfaite concordance avec les valeurs moyennes indiquées par les observatoires magnétiques voisins ([3]).

Nous procédons actuellement au remplacement du quartz oscillateur, changeant la fréquence de façon que le champ d'appoint soit le plus petit possible. Nous espérons ainsi gagner un facteur important sur la résolution, et augmenter aussi la précision de mesure du champ, tant par l'amélioration de la mesure du champ d'appoint que par une plus haute constance du quartz.

([1]) J. M. Rocard, *Thèse*, *Archives des Sciences de Genève*, 10, 1957, p. 404.
([2]) G. Hochstrasser, soumis pour publication à *Physical Review Letters*, 1959.
([3]) *Ann. Inst. Phys. du Globe*, Paris 1951 et suiv.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Genève.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude d'un auto-oscillateur du type Maser en champ faible*. Note (*) de MM. **Henri Benoit**, **Pierre Grivet** et **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les conditions de fonctionnement du Maser décrit dans la référence ([1]), sont précisées, en particulier l'influence du débit et de la polarisation du benzène sur le signal sont étudiées. L'entraînement de fréquence (pulling) est mesuré en fonction de la surtension du bobinage du Maser; il croît légèrement avec le débit.

1. Étude des conditions de fonctionnement. — L'amplitude de la tension d'oscillation aux bornes du Maser et la largeur de la plage d'accrochage sont représentées en fonction de la surtension du circuit d'entrée par la figure 1, en fonction de la polarisation du benzène (*fig.* 2) et du débit du benzène (*fig.* 3).

Les courbes de la figure 1 sont obtenues en modifiant le taux de réaction donc le coefficient de surtension Q. Les courbes de la figure 2 sont obtenues en faisant varier le champ magnétique directeur dans l'électroaimant de polarisation, donc le moment macroscopique du benzène.

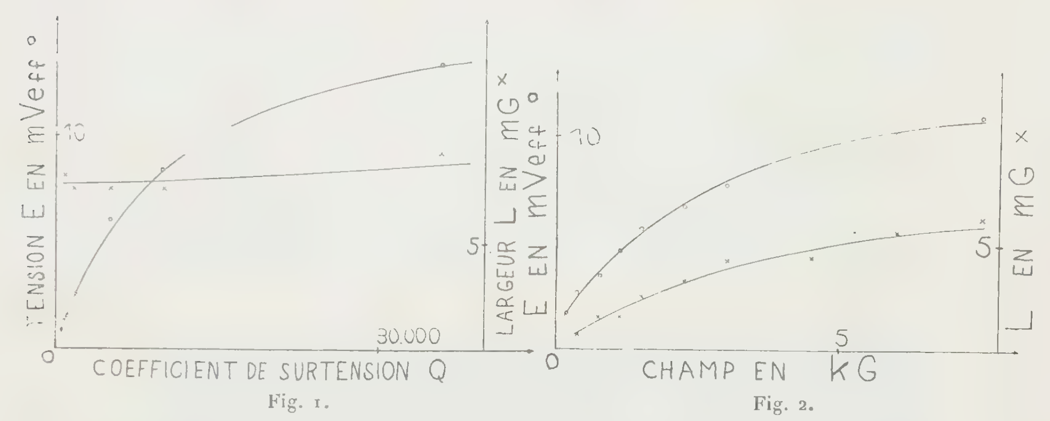


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Tension d'oscillation E aux bornes de la bobine du Maser et largeur L de la plage d'accrochage en fonction de la surtension du circuit, le débit du benzène étant de 30 cm³/s et le champ magnétique dans l'électroaimant de 7 500 gauss. 1 mV_{eff} correspond à un champ tournant à 14 kHz de 0,29 mG au centre de la bobine.

Fig. 2. — E et L en fonction du champ magnétique directeur dans l'électroaimant, le débit étant de 30 cm³/s et le Q de 10 000.

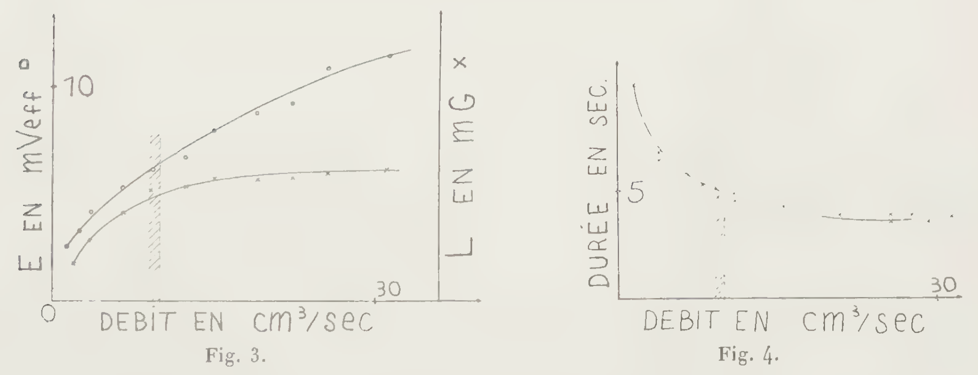


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — E et L en fonction du débit, le champ magnétique dans l'électroaimant étant de 7 500 G et le Q du circuit de 10 000. Pour des débits inférieurs à 10 cm³/s l'augmentation du temps de transit n'est plus négligeable devant le T_1 et il y a dépolarisation par relaxation.

Fig. 4. — Durée de parcours du benzène de l'électroaimant à la bobine en fonction du débit. Pour les débits supérieurs à 10 cm³/s cette durée reste à peu près constante.

Les courbes de la figure 3 sont obtenues en faisant varier le débit du benzène dans la bobine du Maser grâce à une dérivation placée juste avant la bobine. Nous modifions ainsi le moins possible le temps de parcours du benzène de l'électroaimant à la bobine du Maser. Ces durées de parcours ont été mesurées par la méthode décrite dans la référence (1) et sont représentées sur la figure 4.

2. Étude de l'entraînement de fréquence. — La pulsation des oscillations du Maser est donnée par la formule (²)

$$\omega - \omega_0 = \frac{\Delta f_N}{\Delta f_N + \Delta f_C}(\omega_C - \omega_0), \qquad (1)$$

où ω est la pulsation des oscillations, $\omega_0 = \gamma H_0$ la pulsation de Larmor dans le champ magnétique directeur H_0, ω_c la pulsation d'accord du circuit, Δf_N la largeur à mi-hauteur de la Résonance Magnétique Nucléaire, Δf_C la largeur à mi-hauteur de la bande passante du circuit à haute surtension.

Pour mesurer Δf_N nous couplons faiblement le circuit de Maser dont la surtension a été suffisamment diminuée à un générateur B. F. réglé à la pulsation ω_C. Nous alimentons la bobine avec le benzène polarisé et balayons en champ magnétique.

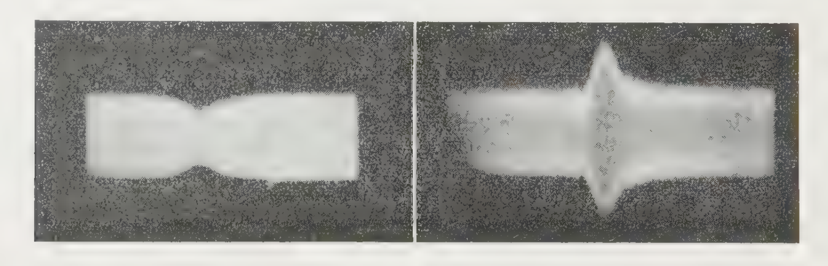


Fig. 5. Fig. 6.

Fig. 5. — Signal d'absorption du benzène. Largeur du balayage, 8,4 mG.

Fig. 6. — Signal d'émission du benzène. Largeur du balayage, 8,4 mG.

Si le moment magnétique macroscopique des protons du benzène n'a pas été retourné le passage par la résonance se traduit par une diminution de la tension aux bornes de la bobine. Lorsqu'au contraire le moment a été retourné nous observons une augmentation de la tension. Les photos 5 et 6 représentent les oscillogrammes ainsi obtenus. Nous observons ainsi la R. M. N. sans détection. Nous en déduisons une valeur approximative de la largeur de raie à mi-hauteur de 870 mG soit $\Delta f_N = 3,7$ Hz en fréquence. Cette largeur correspond à un $T_2 = 0,086$ s. On peut donc considérer qu'il y a là de mauvaises conditions d'homogénéité du champ directeur dont la cause est sans doute la proximité de l'électroaimant de polarisation.

La largeur de résonance à mi-hauteur du circuit à haute surtension est déduite de son Q par la relation $\Delta f_C = f_C\sqrt{3}/Q$.

Nous modifions ω_C de $\Delta\omega_C = 2\pi \times 22$ Hz grâce à un condensateur placé aux bornes de la bobine du Maser et mesurons ω avec un périodemètre B. F. La formule (1) s'écrit alors numériquement :

$$\Delta\omega = \frac{3,7}{3,7 + \Delta f_C}\Delta\omega_C.$$

Le tableau ci-dessous donne la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux de l'entraînement de fréquence en fonction de la surtension Q du circuit du Maser :

Q	450.	750.	2000.	5000.	10000.	36000.
$\frac{\Delta\omega}{2\pi}$ mesuré	2	3,2	6	9,4	12	15
$\frac{\Delta\omega}{2\pi}$ calculé	1,1	2,2	4,8	9,35	13,5	15,6

L'accord est assez bon pour les surtensions élevées et médiocre pour les Q plus faibles : une explication possible de l'erreur tient à notre connaissance peu précise de la forme de la raie d'absorption expérimentale.

Nous avons aussi mesuré $\Delta\omega$ pour une variation $\Delta H = 4,2$ mG du champ magnétique directeur H_0 ($H_0 = 3$ G) le Q étant de 10 000. Dans ces conditions la variation prévue est $2\pi \times 6,5$ Hz, le résultat expérimental est $2\pi \times 8$ Hz.

Influence du débit. — Nous avons réussi à mettre en évidence une influence du débit sur l'entraînement de fréquence : lorsque le débit augmente passant de 10 cm^3/s à 30 cm^3/s, le « pulling » augmente d'environ 20 %.

Ce résultat surprenant est à rapprocher de l'augmentation du « pulling » avec le débit prévu pour le maser à NH_3, pour les faibles débits, mais qui n'a pas été observée expérimentalement.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) H. Benoit, P. Grivet et H. Ottavi, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1985.

(2) I. Solomon, Étude encore inédite.

(3) C. H. Townes, *J. appl. Phys.*, 28, 1957, p. 220.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Faculté des Sciences, B. P. n° 9, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la séparation d'isotopes ioniques par électrophorèse dans des gels ayant des pores du même ordre de grandeur que les ions hydratés.*

Note de MM. **Carel-Jan van Oss**, **Norbert Roger Beyrard**, **Serge de Mende** et **Maurice Bonnemay**, présentée par M. Francis Perrin.

Les différences de mobilité de deux isotopes s'expliquent par une différence de densité de charge liée à un écart des degrés de solvatation. Ceci a pu être mis en évidence par des électrophorèses dans des gels dont les pores sont à peine plus grands que les ions solvatés. Une réduction de la dimension des pores améliore considérablement la séparation isotopique.

Depuis la découverte des isotopes, l'électrophorèse fut parmi les toutes premières méthodes appliquées pour aboutir à leur séparation. Les premiers essais [Kendall (1)] ont été infructeux, mais Brewer et coll. (2),

Klemm [3], Ramirez [4], Chemla [5], Bonnin et Chemla [6], ont pu obtenir des séparations dues à des différences relatives de mobilité qui, selon Chemla [5], sont caractéristiques d'un ion donné. En vue d'éviter la convexion, ces chercheurs se sont servis de supports d'électrophorèse très variés (quartz, gélose, papier, parchemin, amiante, sels fondus, cristaux).

Les valeurs relatives de mobilité démontrées expérimentalement semblent difficiles à justifier théoriquement tout au moins au premier abord.

On sait, en effet [Audubert et de Mende [7]] que la mobilité d'un ion particulier dépend essentiellement de son potentiel électrocinéitque ζ. Toutes autres propriétés du milieu restant identiques, la mobilité u est égale à $\zeta D/6\pi\eta$; D étant la constante diélectrique du milieu et η sa viscosité. Il est donc nécessaire d'admettre que la différence des masses entre deux isotopes modifie leur potentiel électrocinétique.

On peut proposer l'explication suivante : la différence de masses des deux isotopes est à l'origine d'un écart entre les vitesses moyennes d'agitation thermique. Il en résulte alors un effet sur le degré moyen de solvation des deux ions. De cette façon deux ions de charge identique mais inégalement solvatés auraient nécessairement une densité superficielle de charge différente. Ceci expliquerait alors l'écart entre les mobilités électrophorétiques moyennes des deux isotopes.

L'effet séparateur devrait donc être amélioré si l'on utilise *la différence de volume* des ions hydratés, en opposant à leur migration des barrières dimensionnelles adéquates pour obtenir une séparation [van Oss et Beyrard [8]] meilleure que celle qu'on obtient en utilisant seulement *les différences de densités de charge.*

Nous avons cherché à vérifier expérimentalement ces hypothèses en effectuant le transport par électrophorèse de sels de Li^+ dans des gels à porosité variable. Nous avons pu constater que, pour un même parcours, l'appauvrissement en ^6Li dans la fraction de queue était inversement proportionnel à la porosité du gel et à la vitesse de migration du Li^+, et donc que les différences relatives de mobilité n'étaient plus du tout constantes, ainsi que le montre le tableau ci-dessous.

23°C. Vitesse de migration du Li^+ (*) (cm/V/cm/s.10^{-5}).	Rapport $^7Li/^6Li$ dans la fraction de queue (**).
5,0	11,95 ± 0,15
4,0	12,85 ± 0,15
3,3	13,15 ± 0,15
(Mobilité du Li^+ en solution aqueuse à 25° = 46)	(Rapport normal $^7Li/^6Li$ = 11,70)

(*) L'électrophorèse de 2 mg de Li^+ dans un gel cellulosique dure une vingtaine d'heures et permet une migration de l'ordre de 10 cm avec un champ de 3 V/cm en utilisant une puissance électrique inférieure à 2 W. Des expériences sont actuellement en cours pour obtenir une diminution de la mobilité électrophorétique encore plus poussée, et un parcours de migration plus long.

(**) Après une détermination de la répartition du Li^+ dans le gel par photométrie de flamme, les analyses isotopiques ont été faites par spectrographie de masse.

(1) J. Kendall, *Science*, 87, 1928, p. 163.

(2) A. K. Brewer, S. L. Madorsky et J. W. Westhaver, *Science*, 104, 1946, p. 156; A. K. Brewer, S. L. Madorsky et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand*,, 38, 1947, p. 137.

(3) A. Klemm, in *Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation*, Amsterdam, 1957, North-Holland Pub. Cy, Amsterdam, 1958, p. 275.

(4) E. R. Ramirez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6237.

(5) M. Chemla, *J. Cromatography*, 1, 1958, p. 2; M. Chemla, in *Proceeding of the International Symposium on Isotope Separation*, Amsterdam, 1957, North-Holland Pub. Cy, Amsterdam, 1958, p. 288.

(6) A. Bonnin et M. Chemla, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1112.

(7) R. Audubert et S. de Mende, *Les principes de l'Électrophorèse*, Presses Universitaires de France, Paris, 1957.

(8) C. J. van Oss et N. R. Beyrard, Brevet français n° 1.147.666.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La détermination du degré de substitution dans les hydroxyéthylcelluloses : dosage par l'anhydride phtalique.* Note (*) de M. **Jean Quinchon**, présentée par M. Paul Pascal.

Une méthode de dosage du degré de substitution des hydroxyéthylcelluloses a été mise au point, en utilisant une réaction sélective de l'anhydride phtalique et un dosage acidimétrique en retour.

Par suite de la polymérisation facile de l'oxyde d'éthylène au cours de sa fixation sur la cellulose, la détermination de la quantité fixée par

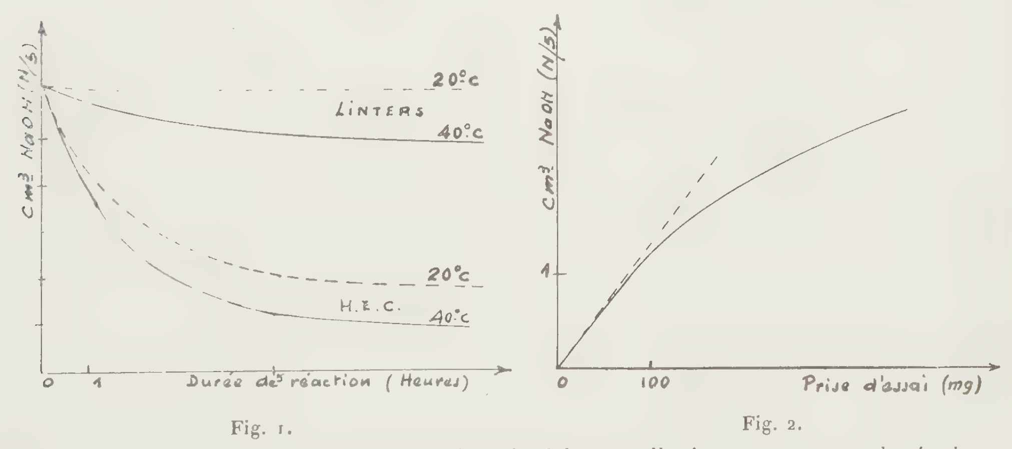


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 1. — Comparaison du volume de soude nécessaire à la neutralisation en retour pour la réaction sur les linters et l'hydroxyéthylcellulose à 20 et 40°C (prises d'essai : 500 mg anhydride; 200 mg linters ou hydroxyéthylcellulose).

Fig. 2. — Influence sur le dosage en retour par la soude, de la proportion d'hydroxyéthyl-cellulose par rapport à —500 mg d'anhydride phtalique.

un dosage alcoxylique (module de substitution : M. S.) ne donne pas le nombre d'oxhydriles réellement substitués par l'oxyde d'éthylène : pour déterminer le « degré de substitution » (D. S.), il est nécessaire de trouver

un réactif qui agisse sélectivement sur ces oxhydriles qui se trouvent reportés à l'extrémité de chaînes polyoxyéthyléniques plus ou moins longues.

A la suite de Senju ([5]), nous avons essayé l'action de l'anhydride phtalique : d'après les travaux de cet auteur, il semblait que cette molécule volumineuse ne pouvait estérifier que les oxhydriles dégagés du maillon cellulosique par l'hydroxyéthylation. Par ailleurs, la réaction de l'anhydride phtalique sur les alcools dans la pyridine a déjà été bien étudiée ([6]), tandis que les phtalates acides d'hydroxyéthylcellulose ont été décrits par Fournier ([2]) et ceux de la cellulose par Champetier et Appell ([1]).

La réaction se ferait suivant le schéma suivant, avec formation d'un sel de pyridinium :

$$\mathrm{Cell{-}O{-}CH_2{-}CH_2OH} + \mathrm{C_6H_4}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{C{=}O}\\ \mathrm{C{=}O}\end{matrix}\right\rangle\mathrm{O} + \mathrm{C_5H_5N}$$

$$\rightarrow \left[\mathrm{C_6H_4}\begin{matrix}\mathrm{C(=O){-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}Cell}\\ \mathrm{C(=O){-}O^-}\end{matrix}\right]\left[\mathrm{C_5H_5N^+{-}H}\right]$$

Effectivement, une première série d'essais effectués vers 20° C nous a permis de vérifier que, dans ces conditions, l'action de l'anhydride phtalique était pratiquement nulle sur les linters de coton, mais importante sur une hydroxyéthylcellulose préparée par nos soins ([4]). Mais cette dernière réaction est alors très lente; même au bout de 24 h, elle n'apparaît pas terminée. Un chauffage modéré l'accélère sensiblement, mais corrélativement, l'action sur les linters est augmentée : à 40° C, celle-ci reste suffisamment faible pour être traitée comme une correction, alors que celle sur les oxhydriles oxyéthylés est complètement achevée au bout de 5 h (c'est ce qui résulte de la comparaison dans le temps des deux réactions, *fig.* 1). D'autre part, comme la fixation de l'oxyde d'éthylène semble se faire préférentiellement en position 6 (oxhydrile primaire de la cellulose) et comme il est probable qu'il en est de même pour l'anhydride phtalique, nous sommes fondés à admettre que, au bout de 5 h à 40° C, et en première approximation, l'anhydride phtalique a réagi totalement sur les oxhydriles substitués de l'hydroxyéthylcellulose, et sur eux seuls.

Cette réaction peut donc servir à la détermination du degré de substitution, en dosant par la soude en retour l'anhydride phtalique mis en réaction.

Si, pour un poids d'échantillon p (exprimé en grammes), n (exprimé en

centimètres cube) est la quantité de soude de normalité N nécessaire à la neutralisation en retour, et n_0 celle pour la neutralisation en retour dans un essai à blanc, le degré de substitution sera exprimé par la formule

$$DS = (n_0 - n)\, N \frac{162 + 44\, MS}{2\,000\, p}.$$

L'étude de ce dosage a conduit d'abord à déterminer les proportions de réactifs (*fig.* 2) : conformément à la loi d'action de masse, il faut travailler avec un excès d'anhydride phtalique; cet excès doit être aussi grand que le permet la précision du dosage (500 mg d'anhydride phtalique pour 100 mg d'hydroxyéthylcellulose). Par ailleurs, la proportion de pyridine doit être suffisante pour permettre une dissolution totale des réactifs et un dosage en milieu homogène : contrairement aux indications de Senju, nous avons trouvé qu'il fallait utiliser au moins 10 ml de pyridine pour 100 mg d'hydroxyéthylcellulose. Enfin, il y a intérêt à préparer à l'avance une solution d'anhydride phtalique dans la pyridine (5 g pour 100 ml), à condition que cette solution soit toujours préparée le jour même, car il se produit un vieillissement inexpliqué dans le temps ([6]).

Dans ces conditions, le dosage donne une bonne reproductibilité des résultats, ainsi qu'il résulte par exemple de l'essai suivant :

Produit n° 32. — Module de substitution : MS = 1,34.
Poids d'hydroxyéthylcellulose utilisé : 101 mg, 5 ± 0,8 mg;
500 mg d'anhydride phtalique en solution dans 10 ml de pyridine R. P.;
Dosage à blanc : $n_0 = 33{,}46$ ml de NaOH (0,192 N);
Dosages effectués à plusieurs jours d'intervalle :
Moyenne de 8 essais : $n = 30{,}42$ ml de NaOH (0,192 N),
Écart maximum : E = 0,16 ml,
Écart type : $\Delta = 0{,}09$ ml,
Intervalle de confiance (P = 95 %) : $2\,\Delta = 0{,}18$ ml,
Degré de substitution : DS = 0,63 ± 0,04.

La précision relative du dosage est donc, dans ce cas, de l'ordre de 6 %. Une étude plus complète nous a montré qu'il en est ainsi pour les produits d'un degré de substitution de l'ordre de 0,7; au contraire, pour les produits moins substitués, comme l'écart type obtenu sur la mesure de la quantité de soude *n* reste pratiquement le même, la précision est beaucoup moins bonne : elle n'est plus que de 12 % pour un degré de substitution de l'ordre de 0,3 % et le dosage devient vraiment illusoire pour les produits plus faiblement substitués.

Remarque. — Nous avons appris, au cours de la rédaction de cette Note, que Froment ([3]) a utilisé, parallèlement à nous, « une phtalation proposée par Senju » pour déterminer le nombre de groupements hydroxyles de la cellulose substitués par l'oxyde d'éthylène.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) Champetier et Appell, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1944, p. 136.

(2) P. L. E. Fournier, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 75.

(3) Froment, *Industrie Chimique Belge*, 23, 1958, p. 115-122.

(4) J. Quinchon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1006.

(5) R. Senju, *J. Agr. Chem. Soc. Japon*, 22, 1948, p. 58-60.

(6) Elving et Washowsky, *Analytical Chemistry*, 19, 1947, p. 1006.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la vapeur d'eau sur la transformation irréversible et l'activité catalytique des gels mixtes silice-alumine*. Note de MM. **Yves Trambouze**, **Marcel Perrin**, **Jean-Louis Weill** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note (1), nous avons signalé que de nombreux gels mixtes silice-alumine présentent vers 600° C une transformation exothermique irréversible, et nous avons montré que ces gels perdent une partie de leur activité catalytique quand ils ont subi cette transformation qui n'est accompagnée d'aucun changement notable de la texture poreuse des échantillons traités. Une baisse de l'activité des gels mixtes a été également observée (2) pour des échantillons préalablement chauffés en présence de vapeur d'eau. A l'opposé du chauffage dans l'air à 600°, ce traitement entraîne une diminution importante de la surface spécifique dès qu'il est réalisé à la même température.

Afin de confronter ces observations avec nos résultats antérieurs, nous avons soumis des échantillons de l'un des catalyseurs ayant fait l'objet de nos précédents travaux, à des traitements thermiques de 1 h à diverses températures en présence soit de vapeur d'eau, soit d'air. Le tableau I donne, en fonction de la température T du traitement, les variations de la surface spécifique S_p des deux séries d'échantillons.

Tableau I.

T(°C)............		400.	500.	550.	600.	700.	750.	800.
S_p (m²/g)	H_2O.......	500	480	440	400	280	220	180
	air.........	540	580	550	530	480	440	400

Alors qu'un chauffage dans l'air n'entraîne jusqu'à 800° qu'une diminution très limitée de la surface spécifique, celle-ci décroît fortement dès 600° en présence de vapeur d'eau. Ce n'est qu'au-dessus de 800° que le même effet s'observe pour les échantillons chauffés à l'air. La vapeur d'eau abaisse donc de 200° environ le seuil de température à partir duquel s'effondre la texture poreuse du gel.

Nous avons alors recherché si la vapeur d'eau a une influence sur la transformation irréversible observée dans l'air à 600°. Les courbes d'ana-

lyse thermique différentielle obtenues avec un échantillon non traité et avec des échantillons traités par la vapeur d'eau à 206, 325 et 408° C sont reproduites sur la figure 1. Elles montrent que la transformation irréversible s'atténue déjà beaucoup pour l'échantillon traité à 206° et n'est plus décelable pour celui traité à 408°. Par conséquent, la vapeur d'eau exerce un second effet sur ce catalyseur. Dès 400°, donc 200° plus bas, elle amène le gel à l'état qu'il n'atteint dans l'air qu'à 600°.

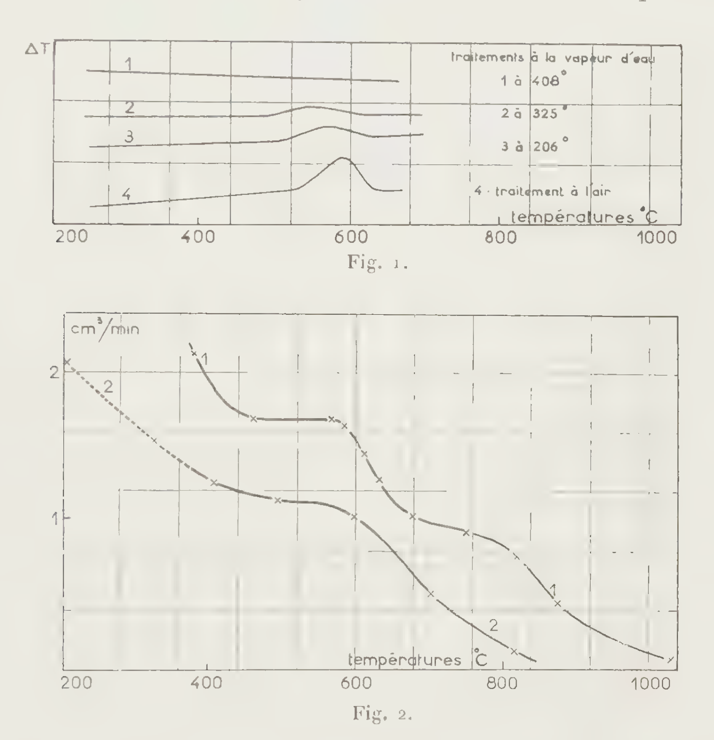


Fig. 1.

Fig. 2.

L'activité catalytique des mêmes échantilons a été mesurée à 375° dans un réacteur différentiel inspiré de celui de Prater et Lago [3] en utilisant la réaction simple de dégradation du cumène en benzène et propène. Les courbes de la figure 2 traduisent les variations de cette activité en fonction de la température du traitement thermique préalable. La courbe 1 concerne les échantillons chauffés 1 h dans l'air et la courbe 2 ceux chauffés dans la vapeur d'eau pendant le même temps. La courbe 1 révèle deux baisses d'activité, l'une à partir de 600° consécutive à la transformation irréversible observée à cette température, l'autre à partir de 800° et correspondant au début de l'évolution de la texture poreuse. Il en est de même pour la courbe 2 mais ici les baisses d'activité s'observent l'une et l'autre 200° plus bas. Elles correspondent encore, la première à l'évolution exothermique irréversible qui, en présence de vapeur d'eau, est achevée dès 400°, l'autre à la décroissance rapide de la surface spécifique qui débute dans

ce cas à 600°. La partie de la courbe 2 concernant des échantillons chauffés à des températures inférieures à celle du test d'activité, a été tracée en pointillés en raison du fait que le régime thermique de l'essai catalytique pourrait impliquer une évolution du catalyseur venant s'ajouter à celle produite par le traitement préalable à la vapeur d'eau.

Par conséquent, que le traitement thermique du catalyseur ait été mené en présence d'air ou de vapeur d'eau, l'activité de ce catalyseur subit du fait de ce traitement deux baisses successives d'activité dont chacune a la même cause dans les deux cas. La première baisse est due à l'évolution irréversible décelée par analyse thermique différentielle. La seconde résulte de l'effondrement de la texture poreuse. La vapeur d'eau « catalyse » donc ces deux évolutions du solide puisqu'en sa présence on les observe, ainsi que leurs effets sur l'activité catalytique, quelque 200° plus bas que dans l'air.

Roy et Osborn [4] ont montré que la vapeur d'eau abaisse la température à partir de laquelle s'observe la formation de mullite dans les gels mixtes jusqu'alors amorphes. Mais, dans la vapeur d'eau comme dans l'air, l'apparition d'une phase cristallisée coïncide sensiblement dans l'échelle des températures avec le début de la baisse rapide de surface spécifique du gel, donc avec la seconde baisse d'activité.

Nos résultats antérieurs mettaient en lumière la nécessité d'éviter qu'au cours de leur emploi ou leur régénération les catalyseurs ne soient portés à une température permettant à l'évolution exothermique irréversible de se produire. En l'absence de vapeur d'eau, ce seuil dangereux de température se situe vers 600° C. Les travaux résumés dans la présente Note montrent que si le catalyseur entre en contact avec la vapeur d'eau de manière durable, ce seuil n'est plus que de 400° environ, température nettement inférieure à celles exigées pour le craquage catalytique des hydrocarbures et la régénération des masses de contact.

(1) Trambouze, Perrin, Weill et Prettre, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 998.
(2) Prater et Lago, *Advances in Catalysis*, 8, 1956, p. 293.
(3) Ries, *Advances in Catalysis*, 4, 1952, p. 87.
(4) Roy et Osborn, *Amer. Mineralogist*, 39, 1954, p. 853.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude cryométrique du phosphore, soufre, silicium et tellure dissous dans l'argent liquide.* Note (*) de MM. **Georges Urbain** et **Louis-Didier Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

On vérifie par cryométrie le comportement idéal de différents éléments en solution (phosphore, soufre, silicium, tellure) dans l'argent liquide pour des concentrations atomiques inférieures à 2 %.

Les très faibles concentrations mises en jeu nous permettent d'utiliser ici des techniques cryométriques en mesurant avec précision les abaissements des températures de solidification commençante à différentes teneurs du corps dissous. Des mesures sont faites dans les domaines de concentration suivants :

— pour P de 0,01 à 0,1 % en poids;
— pour S de 0,1 à 1 % en poids;
— pour Si de 0,01 à 5 % en poids;
— pour Te de 0,02 à 1 % en poids.

Le dispositif expérimental est le suivant :

Les paliers de solidification sont obtenus avec des diminutions de température du four à enroulement chauffant métallique, de l'ordre de 0,5 à 2°/mn. La technique générale des mesures est inspirée de celle qui est utilisée pour réaliser les points fixes par bain de métal (en particulier : argent) dans le cadre de l'échelle internationale de température. Le métal (90 g environ) est placé dans un creuset de graphite dégazé sous vide, de façon à obtenir un bain métallique de 5 à 6 cm de haut. Le carbone est insoluble dans l'argent liquide, mais pour les alliages Ag-Si où la formation de SiC peut être gênante, nous avons également opéré dans un creuset de silice, sans noter aucune différence avec les essais effectués avec un creuset de graphite. Plusieurs paliers de solidification sont pris avec de l'argent pur (environ 99,99 %), puis avec des alliages de composition contrôlée. Les solutés qui possèdent une tension de vapeur élevée (P et S) provoquent une contamination progressive du couple platine malgré sa protection par une gaine mince en alumine ou en porcelaine alumineuse, aussi utilise-t-on alors un artifice permettant le contrôle immédiat du couple au « point argent ». Ces essais se font dans des creusets en graphite comportant deux logements, l'un pour le lingot de référence (Ag pur), l'autre pour le lingot d'alliage. Une inversion rapide des couples dans leurs gaines respectives pendant le palier de solidification de l'argent pur, donne un contrôle de l'état du couple quelques minutes avant la mesure effective de la température de solidification commençante de l'alliage. Pour éviter la surfusion, il est nécessaire, dans tous les cas, d'amorcer la cristallisation en laissant tomber dans le liquide de petits morceaux d'argent solide (quelques centigrammes), puis en agitant avec une tige fine d'alumine.

Pour chaque composition du même alliage, on réalise de trois à cinq courbes de solidification, de façon à obtenir des résultats à $\pm 2\,\mu V$. L'enregistrement sur diagramme linéaire de 28 cm avec une échelle de 100 μV permet une lecture à $\pm 1\,\mu V$; c'est d'ailleurs le seuil de sensibilité du potentiomètre enregistreur et l'ordre de grandeur des f. é. m. parasites du potentiomètre à décades utilisé. Les solutés à tension de vapeur élevée (S et P) nécessitent pour chaque composition des prises

d'échantillons du liquide avant et après une solidification, pour tenir compte du départ progressif de l'élément volatil. Ainsi aux teneurs élevées en phosphore (environ 0,1 % en poids), on trouve une perte relative de phosphore de l'ordre de 10 % par heure de chauffage à environ 1000° C, contrôlée par les points de solidification successifs et vérifiée par l'analyse des prélèvements. On prélève de 2 à 3 g par aspiration dans un tube de silice de 0,2 cm environ de diamètre intérieur. Les bâtonnets ainsi obtenus sont analysés globalement pour ne pas avoir à tenir compte des ségrégations du soluté le long de l'échantillon. Dans les cas les plus défavorables (phosphore), l'ensemble : analyse et prélèvement accuse des dispersions de ± 5 %.

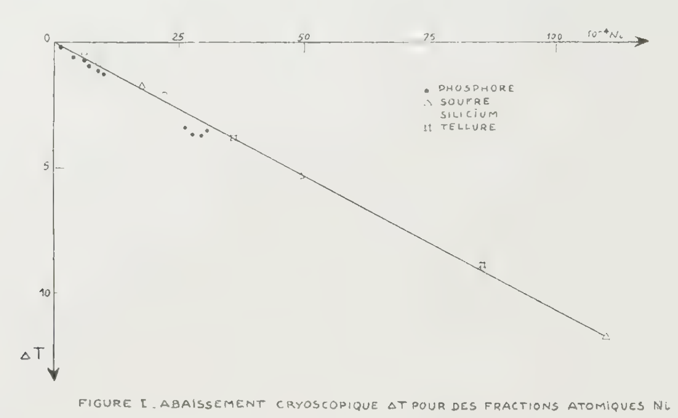


FIGURE I. ABAISSEMENT CRYOSCOPIQUE ΔT POUR DES FRACTIONS ATOMIQUES N_i

De la relation connue :

$$\frac{\Delta T}{N_i} = \frac{RT^2}{L_{Ag}},$$

où

$\Delta T = T_{Ag} - T_{N_i}$, abaissement de la température du début de solidification;

et

N_i, la fraction atomique de l'élément i dans l'alliage considéré;

L_{Ag}, la chaleur latente de fusion de l'argent qui d'après K. K. Kelley [1] est égale à 2 855 cal/atome-gramme, à la température de fusion $T_{Ag} = 1234°$ K;

on obtient :

$$\frac{\Delta T}{N_i} = 1\,060 \pm 10 \text{ degrés par atome-gramme.}$$

La figure 1 rassemble les valeurs expérimentales exprimées en fraction atomique et en abaissement de la température du liquidus par rapport au « point argent », soit : 960,8° C. On a un bon accord entre la valeur calculée de l'abaissement cryoscopique et l'ensemble des points expérimentaux.

Les valeurs expérimentales sont les suivantes :

1200 ± 100 pour le phosphore;
1100 ± 50 pour le soufre;
1000 ± 50 pour le silicium;
1050 ± 50 pour le tellure,

et ne peuvent pas être considérées comme significativement différentes du $\Delta T/N_i$ calculé; seuls les résultats au voisinage des teneurs en phosphore de 30.10^{-4} molaire sont éloignés de la droite théorique. Cette divergence apparente peut s'expliquer par des teneurs en phosphore mesurées systématiquement par défaut, par suite de l'évaporation du phosphore. On schématise, sur la figure 1, la présence d'une erreur systématique par les flèches orientées vers les concentrations les plus probables. Si l'on écarte ce groupe de mesures d'une moyenne globale pour les quatre éléments étudiés, on trouve : $\Delta T/N_i = 1075 \pm 20$ ou sous la forme habituelle d'une constante cryoscopique : $K_{Ag} = 116 \pm 2$ ramenée à 1000 g de solvant, valeurs en accord avec la chaleur de fusion de l'argent qui conduit à une constante calculée $K_{Ag} = 114,5 \pm 1$.

Malgré les difficultés rencontrées dans ces déterminations, nous pouvons être sûrs du comportement idéal de l'argent en tant que solvant et des éléments dissous en tant que solutés, dans les limites des concentrations étudiées et de la dissolution de ces éléments sous forme atomique. Ces résultats prouvent aussi l'absence de solution solide côté argent, des diagrammes Ag—P, Ag—S, Ag—Si et Ag—Te, en accord avec notre connaissance des trois derniers et en particulier avec les résultats de T. Rosenqvist (2) sur le système Ag—S et de J. Chipman (3) sur le système Ag—Si.

(*) Séance du 24 novembre 1958.

(1) K. K. Kelley, *U. S. Bureau of Mines*, *Bulletin* 393, 1936.

(2) T. Rosenqvist, *J. Metals*, 185, 1949, p. 451.

(3) J. Chipman, J. C. Fulton, N. Gokcen et G. R. Caskey, *Acta Metallurgica*, 2, 1954, p. 439.

(*Département Chimie-physique, Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, rue du Président-Roosevelt,
Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude aux rayons X de la poly-DL-phénylalanine.* Note (*) de MM. **Paul Horn**, **Jean Marchal** et **Charles Lapp**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'étude des propriétés hydrodynamiques des solutions de poly-DL-phénylalanine dans des solvants peu polaires a montré que la structure du polymère est la structure polypeptidique en hélice α. La diffraction des rayons X par des films orientés réalisés avec les mêmes échantillons de polymère confirme ce résultat.

L'étude des propriétés physico-chimiques des solutions de poly-DL-phénylalanine réalisée par Ch. Lapp et J. Marchal [1] a montré que les macromolécules qui constituent ce polypeptide ont un comportement de bâtonnet dans des solvants peu polaires. On sait qu'un tel comportement peut être expliqué en adoptant le modèle de structure polypeptidique en hélice α de L. Pauling et R. B. Corey [2].

Nous avons confirmé ce résultat par l'étude du polymère sous forme de film par diffraction des rayons X. Au préalable, nous avions vérifié par l'étude des spectres d'absorption du rayonnement infrarouge que la structure de nos échantillons de polymère n'était pas modifiée par la mise en solution.

Rappelons que L. Pauling et R. B. Corey ont montré que les clichés de rayons X des polypeptides synthétiques sous forme d'hélice α sont caractérisés par une double périodicité. Dans le cas, par exemple, du poly-L-γ-glutamate de benzyle étudié par C. H. Bamford, W. E. Hanby et F. Happey [3], la première périodicité correspond à un espacement de l'ordre de 5,3 Å et représente le pas de l'hélice; l'autre correspond à un espacement de 1,5 Å et représente la distance, comptée en projection sur l'axe de l'hélice, entre deux groupes latéraux successifs.

Pour vérifier l'existence de cette double périodicité dans le cas de la poly-DL-phénylalanine, il fallait obtenir, au préalable, des fibres ou des films orientés. Dans le cas de ce polypeptide, nous n'avons pas réussi à obtenir des fibres orientées malgré les masses moléculaires relativement élevées de certains échantillons. Au contraire, la préparation de films orientés a donné de bons résultats. Pour faire chaque film, nous avons déposé une petite quantité de solution très concentrée de polymère dans le chloroforme sur une lame de verre. Nous l'avons ensuite étalée en une couche mince avec l'arête d'une autre lame de verre en répétant l'opération plusieurs fois dans la même direction pendant qu'a lieu l'évaporation du solvant. Cette méthode citée par de nombreux auteurs permet d'obtenir une orientation stable des macromolécules.

Les clichés ont été pris en plaçant les films de façon que la direction d'étirement soit perpendiculaire au faisceau de rayons X incident, ce dernier tombant sur la tranche du film. Les clichés que nous avons obtenus sont beaucoup moins riches que ceux des polypeptides L. Ceci n'a rien d'étonnant, car les polypeptides DL doivent être considérés en fait comme des copolymères et par suite leur organisation est beaucoup moins régulière que celle des polypeptides L.

Ils montrent l'existence de deux taches méridiennes correspondant à des espacements de 5,35 ± 0,03 Å et 1,48 ± 0,01 Å pratiquement identiques aux espacements caractéristiques de la structure α du poly-L-γ-glutamate de benzyle que nous avons citée comme exemple. Nous admet-

trons donc que l'existence de ces deux taches suffit pour mettre en évidence la structure α d'un polypeptide DL. Bamford et coll. ([4]), qui avaient déjà montré l'existence de ces taches sur les clichés du poly-DL-γ-glutamate de benzyle et des copolymères de DL-plénylalanine et de L ou DL-leucine avaient émis la même hypothèse.

La confirmation de cette hypothèse est donnée dans le cas de la poly-DL-phénylalanine par l'étude de la viscosité des solutions en fonction de la masse moléculaire du polymère qui a été réalisée par deux d'entre nous ([1]). Cette étude avait mis en évidence le comportement de bâtonnet des macromolécules qui est typique de la structure en hélice α ([5]), ([6]).

Pour compléter la description des clichés, il faut signaler trois réflexions équatoriales correspondant à des espacements de 10,95, 5,45 et 3,90 Å. Ces espacements correspondent vraisemblablement à l'organisation des macromolécules dans les films.

(*) Séance du 22 décembre 1958.
([1]) Ch. Lapp et J. Marchal, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 86.
([2]) L. Pauling et R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, **37**, 1951, p. 241.
([3]) C. H. Bamford, W. E. Hanby et F. Happey, *Proc. Roy. Soc.*, A **205**, 1951, p. 30.
([4]) C. H. Bamford, W. E. Hanby et F. Happey, *Proc. Roy. Soc.*, A **206**, 1951, p. 407.
([5]) P. Doty, A. M. Holtzer, J. H. Bradbury et E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 4493.
([6]) P. Doty, J. H. Bradbuby et A. M. Holtzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 947.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le mécanisme de l'action de l'acide periodique sur les cétoses*. Note de MM. **Paul Fleury, Jean-Émile Courtois** et Mme **Léa Le Dizet**, présentée par M. René Fabre.

Dans l'action de l'acide periodique sur les cétoses (fructose, sorbose), les auteurs établissent la réalité des deux réactions simultanées indiquées en 1933 par Fleury et Lange à titre d'hypothèse. Les produits prévus au premier stade de chacune d'elles ont été caractérisés et, pour la plupart, isolés : pour l'une, l'aldéhyde formique et un acide pentaaldonique, pour l'autre, l'acide glycolique et un tétrose.

Au début de leurs recherches sur l'action de l'acide periodique (PI) sur les oses, P. Fleury et J. Lange ([k]) avaient montré que le D-fructose se comportait d'une façon plus complexe que le D-glucose. Ces auteurs avaient proposé l'hypothèse suivante : le fructose serait attaqué simultanément selon deux voies différentes exprimées par les deux réactions A et B :

A. *Réaction dite « glycolique »* :

$$CH_2OH-(CHOH)_2-\underset{(3)}{CHOH}-\underset{(2)}{CO}-\underset{(1)}{CH_2OH}+4O$$
$$= HCHO + 3HCOOH + \underset{\text{Acide glycolique}}{COOH-CH_2OH}.$$

B. *Réaction dite « glyoxylique »* :

$$CH_2OH-(CHOH)_2-\underset{(3)}{CHOH}-\underset{(2)}{CO}-\underset{(1)}{CH_2OH}+4O$$
$$= 2HCHO + 2HCOOH + \underset{\text{Acide glyoxylique}}{CHO-COOH} + OH_2.$$

Dans la réaction A, la rupture primitive aurait lieu entre 2 et 3, menant ainsi à l'acide glycolique, comme ces auteurs l'avaient montré dans le cas de la dioxyacétone, les quatre autres chaînons se dégradant ensuite normalement en donnant l'acide formique et une seule molécule d'aldéhyde formique.

Dans la réaction B, la rupture primitive se ferait entre 1 et 2 transformant le chaînon 1 en méthanal et le carbonyle en carboxyle. Ce dernier donnerait avec le carbone 3 1 mol d'acide glyoxylique, transformation analogue observée par ces mêmes auteurs avec l'acide tartrique dont chaque demi-molécule —CHOH—CO_2H mène à l'acide glyoxylique. Les auteurs concluaient que « la solution résultant de l'oxydation du fructose par un excès d'acide periodique contiendrait au moins les quatre corps suivants : aldéhyde formique, acide formique, acide glycolique et acide glyoxylique ».

Cette hypothèse a, semble-t-il, été généralement admise sans soulever d'objection. En réalité, aucune démonstration précise n'en a été donnée par les auteurs qui, à cette époque, manquaient des moyens analytiques actuels. L'heure nous a paru venue de tenter de résoudre ce problème. Nous ne donnons ici que nos résultats, les détails expérimentaux seront publiés dans un autre recueil.

Des recherches préliminaires nous ont permis, en utilisant un excès de PI sur le fructose et sur le sorbose, d'abord de retrouver les résultats antérieurs, mais de plus de caractériser et doser, par des techniques appropriées, l'acide formique et l'acide glycolique et aussi de reconnaître et déterminer approximativement l'acide glyoxylique. La présence de ces acides était prévue par le travail de Fleury et Lange.

Nous avons utilisé ensuite le procédé employé par l'un de nous (J. C.) avec Guernet [2] et qui consiste à opérer en opposant à 1 mol de sucre une proportion de PI très inférieure à la quantité théoriquement nécessaire à l'oxydation totale. Dans ces conditions, la plus grande partie de PI est utilisée pour le premier stade de la réaction.

Dans notre cas, nous avons utilisé pour 1 mol de cétose, soit 1 mol, soit 0,5 mol de PI.

Du point de vue qualitatif, nous retrouvons l'aldéhyde formique, l'acide formique et l'acide glycolique. Mais, pour l'acide glyoxylique, la réaction qui, si l'on emploie 1 mol de PI, est positive mais faible, reste négative avec 0,5 mol de PI. Cet acide se comporte donc comme s'il n'était pas

un produit primaire de la réaction. La considération de l'équation « glyoxylique » A′ suggère que le premier stade de la réaction pourrait être constitué par une rupture oxydative entre 1 et 2 donnant 1 mol d'aldéhyde formique et 1 mol d'acide aldonique en C_5.

Réaction A′ :

$$CH_2OH-(CHOH)_3-CO \updownarrow CH_2OH + O$$
$$= CH_2OH-(CHOH)_3-COOH + HCOH + OH_2.$$

L'acide glyoxylique ne serait qu'un produit secondaire provenant de l'action de PI sur l'acide aldonique selon une réaction déjà établie pour l'acide gluconique ([3]).

Par contre, l'apparition d'acide glycolique serait le témoin de la formation d'un tétrose selon la réaction B′ :

Réaction B′ :

$$CH_2OH-(CHOH)_3 \updownarrow CO-CH_2OH + O$$
$$= CH_2OH-CHOH-CHOH-CHO + CH_2OH-COOH + OH_2.$$

C'est pourquoi nous avons entrepris d'isoler ou, pour le moins, de caractériser les produits que font prévoir ces deux réactions A′ et B′, c'est-à-dire, pour la réaction glyoxylique A′, un acide aldonique et, pour la réaction glycolique B′, un tétrose.

Dans ce but, 4 g de cétose ont été traités par PI (1 mol pour 1 mol de sucre) à 0°. Après élimination de l'acide iodique par la baryte, le liquide a été passé sur une colonne de Dowex 2 convenablement activée. Les acides sont fixés, le filtrat contient les sucres. L'élution des acides donne une solution contenant l'acide aldonique et l'acide glycolique. Ce dernier est séparé par extraction à l'éther de la solution aqueuse. Dans le cas du fructose, nous avons isolé l'acide arabonique à l'état de dérivé imidazole selon Moore et Link ([4]) (F 256°, Maquenne; $[\alpha]_D$ — 48°,3) identique à celui obtenu à partir d'un échantillon d'acide arabonique pur préparé à partir de l'arabinose. Pour le sorbose, nous avons isolé l'acide xylonique à l'état de xylonobromure de cadmium selon G. Bertrand ([5]) (directement sur la solution obtenue après oxydation periodique ménagée du sorbose). Ce dérivé s'est montré identique à celui obtenu à partir d'un échantillon d'acide xylonique préparé au moyen du xylose. L'étude chromatographique sur papier de ces deux acides n'a révélé dans chaque cas que l'existence d'une seule tache à la hauteur de la tache témoin.

D'autre part, les solutions contenant les sucres ont été soumises à la chromatographie sur papier comparativement à un témoin thréose (obtenu au laboratoire par P. Le Dizet) et à un témoin érythrose (dû au Docteur D. French); ces solutions contiennent chacune deux sucres par suite,

dans chaque cas, du cétose en excès qui n'a pas été attaqué. Dans le cas du fructose qui est fermentescible, on peut éliminer ce dernier sucre par l'action de la levure de bière : nous avons obtenu une solution ne donnant plus, par chromatographie, qu'une seule tache à la même hauteur que celle donnée par le témoin érythrose, tandis que le thréose donne une tache placée à une hauteur nettement différente. En ce qui concerne le sorbose, qui ne subit pas la fermentation alcoolique, nous avons obtenu deux taches, l'une à la hauteur du sorbose, l'autre à celle du thréose témoin.

Nous pouvons donc admettre, avec une haute probabilité, que dans le cas de l'oxydation partielle du fructose, la solution finale ne contient qu'un sucre, l'*érythrose*; dans le cas du sorbose, le tétrose qui apparaît serait le *thréose*.

Les faits exposés ci-dessus nous permettent de confirmer l'hypothèse de P. Fleury et J. Lange. De plus, nos expériences d'oxydation partielle permettent de préciser quel serait, dans chaque cas, le stade primaire de la réaction, selon que la rupture avec le carbonyle en C_2 porte sur le carbone 1 ou le carbone 3. Il se produit, dans le premier cas, une scission oxydative entre 1 et 2, menant à l'aldéhyde formique et à un acide aldonique et, dans le second cas, une scission oxydative entre 2 et 3 donnant l'acide glycolique et un tétrose.

(1) P. Fleury et J. Lange, *J. Pharm. Chim.*, 17, 1933, p. 409.
(2) J. Courtois et M. Guernet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 1388.
(3) P. Fleury, J. Courtois et A. Wickstrom, *Ann. Pharm. fr.*, 6, 1948, p. 338.
(4) S. Moore et K. P. Link, *J. Biol. Chem.*, 133, 1940, p. 293.
(5) G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 15, 1896, p. 593 et 19, 1898, p. 1001.

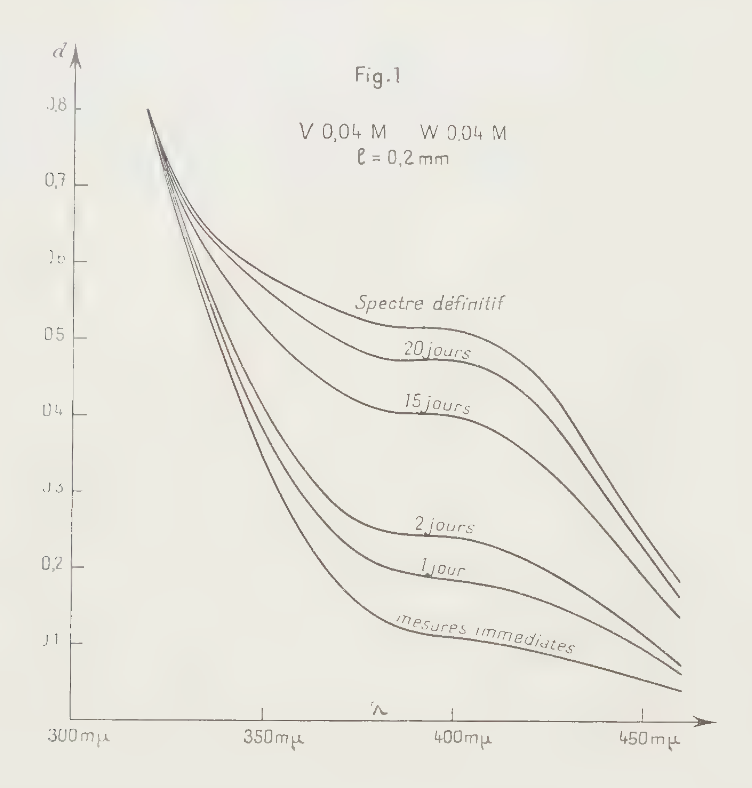
(*Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Chimie biologique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur certaines séries de vanadotungstates.* Note (*) de M[lle] **Françoise Chauveau** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de l'action du métavanadate de sodium sur une solution de paratungstate montre l'inexistence du moins en solution de la « série bichromatée » à rapport V/W = 1 ; elle confirme le comportement du paratungstate étudié dans des travaux antérieurs. Précisions sur les propriétés de la « série pourpre ».

Dans une Note antérieure (1), nous avons identifié et étudié les vanadotungstates issus des mélanges vanadate-tungstate pour divers pH et divers rapports V/W. Nous envisageons ici deux autres séries décrites dans la littérature et non retrouvées dans les conditions précédentes.

Friedheim-Löwy [2] et Rosenheim-Pieck [3] avaient fait cristalliser le sel sodique d'une série à rapport V/W = 1 à partir du mélange métavanadate-paratungstate. Dans des travaux antérieurs, Souchay [4] a montré que les solutions récentes ayant la composition du paratungstate existent sous deux formes différentes, suivant qu'elles sont obtenues par acidification récente de WO_4Na_2 par la quantité voulue d'acide fort (forme A) ou par dissolution du paratungstate de sodium cristallisé (forme B).



La première forme est plus réactive que la deuxième et toutes deux tendent vers un état commun d'équilibre au bout de plusieurs jours avec 55 % d'ions A. C'est pourquoi nous avons eu recours aux deux types de solutions paratungstiques.

Après mélange des solutions avec le métavanadate on a suivi l'évolution en fonction du temps de la solution obtenue (0,04 en V et en W) par observation de son spectre entre 320 et 460 mμ.

La solution A atteint rapidement son état d'équilibre qui, de plus, est le même que celui des solutions $VO_3Na + WO_4Na_2$ étudiées précédemment et acidifiées de façon à parvenir à la même acidité; celles-ci ne renferment comme nous l'avons montré, outre les ions vanadiques et tungstiques non combinés, que le seul ion mixte à $n = 1/2$ (série jaune rouge), n désignant toujours le rapport V/W dans le composé.

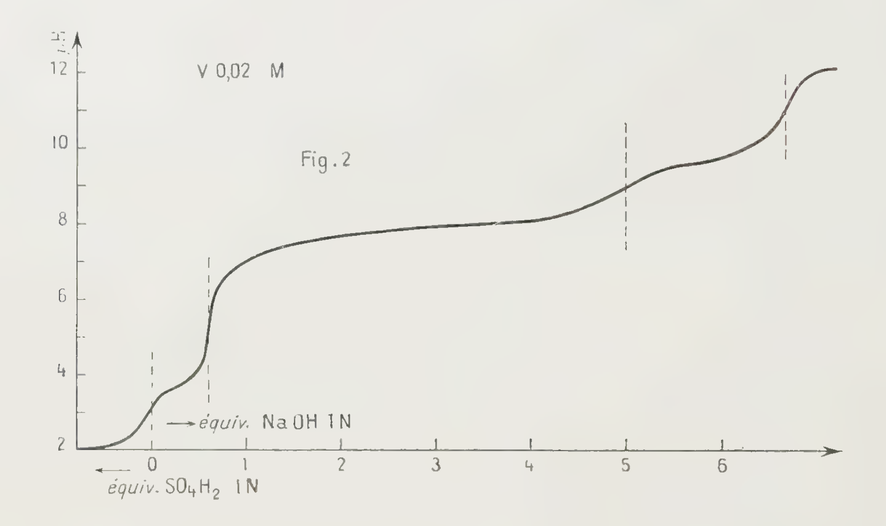
Le spectre de la solution B est presque confondu au départ avec celui du métavanadate (*fig.* 1), mais il évolue, et au bout de 20 jours se confond avec celui de la solution A. Il n'y a donc pas indice de la formation d'un nouveau polyanion mixte.

De plus, ces résultats prouvent que c'est bien l'ion A qui réagit, et que les solutions B ne réagissent que dans la mesure où l'équilibre :

$$\text{ion B} \rightleftharpoons \text{ion A}$$

se déplace dans le sens →.

On a donc un moyen de suivre l'évolution d'une solution B, en la faisant réagir à diverses étapes de son vieillissement, avec une solution de métavanadate, et mesurant l'absorption aussitôt après mélange (ne pas confondre avec les mesures précédentes, où l'on suivait l'évolution en fonction du



temps, d'un mélange). Les spectres obtenus sont intermédiaires entre les spectres extrêmes de la figure 1. Au bout d'une vingtaine de jours, ils tendent vers une limite, et si l'on calcule la proportion de paratungstate qui réagit instantanément (donc d'ions A) on trouve 51 %, valeur coïncidant sensiblement avec celle trouvée par polarographie.

Ainsi, les vanadotungstates de la « série bichromatée » n'existent pas en solution; les conditions où ils se forment sont celles d'obtention des ions à $n = 1/2$. Les cristaux obtenus à l'état solide sont des cristaux mixtes ou un sel double. De plus, l'existence de deux ions paratungstiques se trouve confirmée.

On a de plus signalé une « série pourpre » (3), (5), et en particulier le sel d'ammonium $3V_2O_5\,14WO_3\,5(NH_4)_2O, 37\,H_2O$ que nous avons préparé suivant les indications de Rosenheim-Pieck (3) et dont nous avons vérifié la composition. Cette série ne se produit pas dans les conditions ordinaires

de mélange des réactifs, et ses propriétés l'apparentent aux métatungstates, et non aux polytungstates ou polyvanadates, comme les autres séries.

Le titrage potentiométrique d'une solution du sel 0,02 en V par SO_4H_2 montre que l'acide correspondant est fort comme l'acide métatungstique; en milieu fortement acide, il se décompose d'ailleurs comme les autres vanadotungstates, ce qu'on peut montrer en suivant l'évolution du spectre d'absorption en fonction de l'acidité.

On a ensuite effectué le titrage potentiométrique par NaOH. La courbe obtenue (*fig.* 2) présente trois points d'équivalence : le premier a lieu pour 0,6 équiv de NaOH par atome V, et correspond à la formation du composé à $n = 1/2$ (série jaune rouge), ainsi que le montre le spectre d'absorption, et de paratungstate suivant la réaction :

$$6\begin{bmatrix} V_3 \\ W_7 \end{matrix} O_{31}\Big]^{V-} + 11(OH^-) \rightarrow 9\begin{bmatrix} V_2 \\ W_4 \end{matrix} O_{19}\Big]^{IV-} + [HW_6O_{21}]^{V-} + 5H_2O$$

Composé pourpre. Composé jaune rouge. Ion paratungstique.

Le composé pourpre n'est pas en équilibre réversible, car la réacidification n'en donne aucune trace; il se différencie par là des autres séries étudiées précédemment.

Le deuxième point d'équivalence a lieu pour 5 équiv de NaOH et correspond à la transformation complète des produits de la réaction précédente en pyrovanadate et en WO_4Na_2. Le troisième point d'équivalence correspond au déplacement de NH_3 du sel et confirme les résultats de l'analyse.

Nous avons ainsi montré le caractère particulier de la « série pourpre » qui se distingue des autres séries avec lesquelles elle n'est pas en équilibre; ses propriétés la rapprochent des métatungstates bien que sa constitution soit différente en apparence, puisque les métatungstates renferment 12 W. Il n'est pas exclu que les cristaux obtenus soient des cristaux mixtes d'un composé à 8 W pour 4 V et de métatungstate.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) P. Souchay et F. Chauveau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1619.

(2) Friedheim-Löwy, *Z. anorg. Chem.*, 6, 1894, p. 11.

(3) Rosenheim-Pieck, *Z. anorg. Chem.*, 98, 1916, p. 223.

(4) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 18, 1943, p. 73-96.

(5) Friedheim, *Ber.*, 23, 1890, p. 1505.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation des esters cyclopropaniques cis en trans.* Note (*) de MM. **Marc Julia, Sylvestre Julia, Bernard Bémont** et Mlle **Georgette Tchernoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que divers acides cyclopropaniques cis peuvent être isomérisés en acides trans plus stables par action de bases fortes sur leurs esters.

Nous avons décrit récemment ([1]) une méthode de préparation d'esters et d'acides cyclopropaniques à partir de γ-lactones facilement accessibles. L'étape essentielle était la cyclisation d'esters γ-halogénés où l'emploi de bases fortes a permis d'augmenter notablement les rendements obtenus dans ce genre de cyclisation par les auteurs précédents. Depuis la parution de notre travail, une méthode analogue a été employée par Swett ([2]) pour préparer l'ester méthyl-2 cyclopropane carboxylique.

Nous avions étudié particulièrement cette cyclisation dans le cas du γ-phényl γ-chlorobutyrate d'éthyle et obtenu uniquement (avec un rendement de 77 %) du phényl-2 cyclopropanecarboxylate d'éthyle trans. L'homogénéité stéréochimique du produit nous paraissait établie par la cristallisation spontanée du produit obtenu (I, $R=C_2H_5$) qui, pur, fond à 38° et par la saponification qui nous a donné, avec un rendement de 98 %, l'acide trans phényl-2 cyclopropane carboxylique (F 90°, anilide F 145°). Or on sait que la saponification dans les conditions habituelles n'isomérise pas les dérivés cyclopropaniques.

$C_6H_5—CHCl—CH_2—CH_2—COOR \longrightarrow$ (I) C_6H_5, H / H, COOR (cyclopropane trans)

Fig. 1.

L'obtention du seul isomère trans, alors que la formation de l'isomère cis dans cette cyclisation est également possible, posait la question de savoir si la configuration du produit obtenu était déterminée par le mécanisme même de la réaction ou bien si l'isomère cis, formé parallèlement tout d'abord, était ensuite rapidement transformé en trans dans les conditions de l'expérience.

La stéréochimie de l'alcoylation a été étudiée dans quelques cas : La substitution du phénylacétonitrile potassé par le chlorure d'α-phényléthyle donne, dans l'éther, des quantités égales de diphényl-2.3 butyronitrile *thréo* et *érythro* mais uniquement l'*érythro* dans l'ammoniac liquide ([3]). D'une façon analogue, le phénylacétate de potassium α-potassé a été alcoylé de façon stéréo-sélective ([4]). Dans ce cas il semblait que l'obtention

du seul isomère *érythro* était due à la conversion du *thréo* en *érythro* dans les conditions de l'expérience.

Dans le cas de nos esters cyclopropane carboxyliques, il était plus vraisemblable d'admettre l'isomérisation de l'ester cis en ester trans que la réaction du carbanion dans une configuration préférée. Toutefois l'étude de la littérature ne laissait pas prévoir une isomérisation facile d'esters cyclopropaniques. Si les nitriles s'isomérisent assez facilement sous l'action des bases [5], [6], [7] les acides et les esters se comportent vis-à-vis des bases fortes comme s'ils n'avaient pas d'hydrogène en α. Le cyclopropane carboxylate d'éthyle donne, avec l'amidure de sodium, l'imide et, avec le triphénylméthyl sodium, la cyclopropyl-triphénylméthyl cétone [8]. Le diphényl-2.2 cyclopropane carboxylate de méthyle optiquement actif n'est pas racémisé par reflux 15 h dans une solution méthylique concentrée de méthylate de sodium ni par reflux 6 h dans le benzène en présence d'hydrure de sodium [5]. Tout récemment, un cas d'isomérisation d'un ester cyclopropanique par l'éthylate de sodium semble pourtant avoir été observé [13].

C_6H_5—O, COOH, H, H ⟶ ester cis ⟶ ester trans ⟶ C_6H_5 O, H, H, COOH

Fig. B.

Pour savoir ce qui s'était passé lors de la formation de (I, $R=C_2H_5$) nous avons préparé l'acide (I, R=H, cis) F 102-104° par cristallisation fractionnée du mélange cis + trans obtenu dans la réaction du diazoacétate d'éthyle sur le styrène [9] et l'avons transformé en ester méthylique (I, $R=CH_3$, cis) par le diazométhane. Cet ester a ensuite été soumis à l'action du *t*-amylate de sodium dans le benzène, une nuit à froid et quelques heures à reflux; le produit est ensuite saponifié. L'acide obtenu est cristallisé une fois dans l'alcool dilué pour donner 73 % d'acide trans phényl-2 cyclopropane carboxylique F 89-90° (non abaissé par mélange avec l'acide trans pur). On voit donc que, dans les conditions de formation de nos esters cyclopropaniques, les esters cis éventuellement formés sont transformés en esters trans de sorte que seuls ceux-ci sont finalement isolés. Le *t*-butylate de potassium dans le *t*-butanol dans les mêmes conditions provoque la même isomérisation mais moins nettement, et l'éthylate de sodium dans l'éthanol encore moins nettement.

Nous avons récemment [7] transformé l'acide phénoxy-2 cyclopropane carboxylique cis en son isomère trans en passant par son nitrile. Nous avons maintenant réalisé la même transformation en passant par l'ester méthylique cis et obtenu l'acide trans F 110° (73 % avec le *t*-amylate de sodium dans le benzène, 96 % avec le *t*-butylate de potassium dans le *t*-butanol et 46 % par l'éthylate de sodium dans l'éthanol).

Enfin le cas des acides chrysanthémiques était particulièrement intéressant. On sait en effet ([10]) que les esters de ces acides avec diverses cyclopenténolones sont des insecticides puissants (pyréthrines, alléthrine) et que les esters de l'acide trans sont plus actifs que ceux de l'acide cis. La synthèse classique ([11]), ([12]) donne un mélange de cis et de trans. Récemment l'acide cis a pu être transformé en nitrile cis et celui-ci saponifié en acide trans ([6]). Nous avons transformé l'acide cis chrysanthémique en son ester méthylique et obtenu en opérant comme ci-dessus, l'acide trans-chrysanthémique avec un rendement de 87 % par le *t*-amylate de sodium dans le benzène et 46 % avec le *t*-butylate de potassium dans le *t*-butanol; l'éthylate de sodium dans l'éthanol est ici beaucoup moins actif.

Fig. C.

Il semble donc que, suivant la structure de l'ester cyclopropanique considéré, il faille une base plus ou moins forte pour provoquer l'isomérisation.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) M. Julia, S. Julia et B. Bémont, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2304.

(2) L. R. Swett, 133rd *Meeting, American Chemical Society*, San Francisco, avril 1958, *Vol. of Abstracts*, p. 204.

(3) W. R. Brasen et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 395.

(4) W. J. Chambers, W. R. Brasen et C. R. Hauser, *ibid.*, 79, 1957, p. 879.

(5) H. M. Walborsky et F. N. Hornyak, *ibid.*, 77, 1955, p. 6026; 78, 1956, p. 872.

(6) S. H. Harper et K. C. Sleep, *J. Sc. Food and Agr.*, 6, 1955, p. 116; *Chem. and Ind.*, 1955, p. 9; *Chem. Abstr.*, 52, 1958, p. 8190.

(7) M. Julia et G. Tchernoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2897.

(8) F. J. Piehl et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 5023.

(9) A. Burger et W. L. Yost, *ibid.*, 70, 1948, p. 2198; H. L. de Waal et G. Werner, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 574.

(10) R. L. Metcalf, *Organic Insecticides*, *Interscience*, New-York, 1955, p. 47.

(11) H. Staudinger, O. Muntwyler, L. Ruzicka et S. Seibt, *Helv.*, 7, 1924, p. 390.

(12) I. G. M. Campbell et S. H. Harper, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 283.

(13) E. N. Trachtenberg et G. Odian, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4015.

(*Faculté des Sciences de Paris, E. N. S. C. P.*, 11, *rue Pierre-Curie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques dérivés de la carbanilide et de la benzanilide.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les principales relations qualitatives entre les absorptions des dérivés de la carbanilide et de la benzanilide sont analogues à celles constatées pour les mêmes dérivés d'autres N-acidylarylamines (acétanilide, etc.).

Au cours des recherches chimiques et physiques sur les dérivés acidylés des arylamines [1], j'ai été conduit à aborder l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des substances de formes : Ar.N(R).C(: Y).N(R').Ar'(I) et Ar.C(: Y).N(R).Ar'(II) (où Ar, Ar' = aryle ou groupements spectralement apparentés; R, R' = H, alcoyle, Ar; Y = O, S, NH, N.OH, N.NH_2 et leurs dérivés fonctionnels).

La présente Note contient quelques résultats concernant l'absorption [2] dans l'ultraviolet moyen de la N-*méthylcarbanilide*, de ses dérivés *méthyl*-2- (F 84°), *méthyl*-3- (F 79°), *méthyl*-4- (F 114°) *chloro*-2- (F 103), *chloro*-3- (F 109°) et *chloro*-4-N-*méthylcarbanilide* (F 114°) et des isologues *thiocarbanilide* et N.N'-*diphénylguanidine* ainsi que l'absorption de la N-méthylbenzanilide [3] et de ses dérivés *méthyl*-2- (F 74°), *méthyl*-3- (F 70°), *méthyl*-4- (F 55°), *chloro*-2- (F 97°), *chloro*-3- (F 65°) et *chloro*-4-N-*méthylbenzanilide* (F 67°).

La comparaison de l'absorption de la phénylurée [1], de la carbanilide, de la N-méthylcarbanilide et de ses dérivés alcoylés et chlorés montre que :

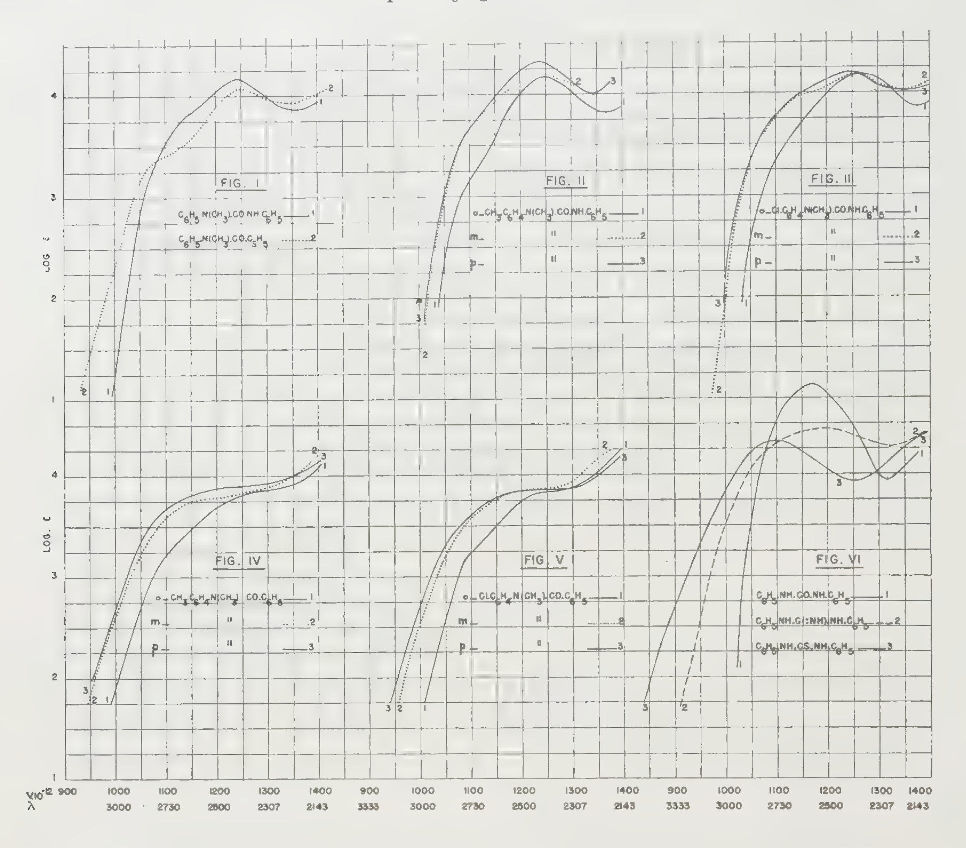
1° Le passage de la phénylurée à la carbanilide se traduit, en accord avec ce qu'on observe pour la conjugaison des chromophores analogues, par des modifications importantes de ses bandes principales A et B : déplacement vers les faibles fréquences et augmentation de l'intensité plus forts pour la bande B que pour la bande A, celle-ci étant totalement masquée par la première (*fig.* VI).

2° La N-méthylation de la carbanilide produit des changements spectraux qui sont, dans une certaine mesure, contraires à ceux constatés lors du passage de la phénylurée à la carbanilide : déplacement de la bande principale A vers les grandes fréquences avec diminution importante de son intensité et apparition d'une inflexion vers $\nu.10^{-12} \sim 1100$. L'affaiblissement de l'indice spectral de conjugaison de la carbanilide, (C_6H_5/NH.CO.NH.C_6H_5), par N-méthylation se manifeste, entre autres, par la diminution de la symétrie de sa bande principale et par l'apparition dans la courbe de la N-méthylcarbanilide de certains caractères de la phénylurée (voisinage des bandes B de ces deux substances, etc.) (*fig.* I et VI).

3° La méthylation (*o*, *m*, *p*) et la chloruration (*o*, *m*, *p*) du noyau du plus proche du-N(CH_3)-de la N-méthylcarbanilide produisent des modifications spectrales analogues à celles qu'on constate pour les mêmes substitutions effectuées sur d'autres dérivées benzéniques [4] (*fig.* II et III). Ainsi par exemple l'*o*-méthylation et l'*o*-chloruration produisent, entre autres, une diminution très importante de l'intensité de l'inflexion A (effet spectral ortho-anomal ou effet « stérique »). Le [C_6H_5 | N(CH_3).CO.NH.C_6H_5] est affaibli par les *o*-substitutions en général.

La comparaison de l'absorption de la carbanilide avec celles de ses isologues thiocarbanilide et N.N'-diphénylguanidine montre que les relations spectrales qualitatives entre ces substances sont, dans une certaine mesure, analogues à

celles observées pour certains composés isologues contenant les groupements CO, CS et C:NH [composés hétérocycliques ([4]), etc.] (*fig.* VI). Il est à noter que les principales relations spectrales constatées cis-dessus entre les dérivés N- et C-substitués de la carbanilide sont valables pour les mêmes dérivés de la thiocarbanilide et de la N.N′-diphénylguanidine (recherches inédites).



Enfin, les principales relations spectrales qualitatives entre la benzamide, la benzanilide et ses dérivés N-et-C substitués étudiés ici (*fig.* IV et V) sont semblables à celles constatées ci-dessus pour la phénylurée, la carbanilide et ses dérivés. En particulier, l'indice spectral de conjugaison (C_6H_5 | NH.CO.C_6H_5) diminue, comme celui de la carbanilide, par N-méthylation et par des *o*-substitutions effectuées sur le noyau voisin du NH, en accord avec ce qu'on observe pour la diminution de l'indice spectral de conjugaison [C_6H_5 | NH.C(:Y).R] de tous les composés du type C_6H_5.NH.C(:Y).R lorsqu'on remplace le H du NH et les H en ortho du C_6H_5 par différents substituants (alcoyle, aryle, acidyle, etc.) (recherches inédites). Il est à noter que ces mêmes substitutions produisent, également, une diminution du (C_6H_5 | NH.C(:Y).NH.C_6H_5) de tous les composés du type C_6H_5.NH.C(:Y).NH.C_6H_5 étudiés ([5]).

Je poursuis ces recherches en vue d'étudier le domaine de validité des relations spectrales indiquées dans la présente Note.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1447, p. 664; 1949, p. 134 et 761; 1951, p. 220 et 534; 1954, p. 99; *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1439 et 2307.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95% et aux concentrations N/3 000, N/400 et N/4 000. Toutes les substances étudiées, cristallisées dans l'alcool, sont incolores. Les dérivés de la N-méthylcarbanilide et de la N-méthylbenzanilide ont été préparés par traitement des N-méthylarylamines respectivement avec l'isocyanate de phényle (ou le benzazide) et le chlorure de benzoyle sans solvant ou avec solvant [anhydre neutre ou basique (pyridine etc.) ou hydraté alcalin). Les résultats de la détermination quantitative de tous les éléments (C, H, O, N, Cl) des substances étudiées sont en parfait accord avec leur formule chimique élémentaire.

(3) La courbe d'absorption de la N-méthylbenzanilide, donnée ici, est celle de sa solution alcoolique mesurée plusieurs beures après sa préparation. Mais la courbe de la solution alcoolique fraîche de ce composé est très voisine de celle de la N-méthyl-*m*-méthylbenzanilide. L'étude de ce phénomène, observable, également, pour d'autres N-méthylbenzoylarylamines, est en cours.

(4) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1049.

(5) L'ensemble de ces recherches et l'interprétation des résultats obtenus seront publiés ultérieurement.

(*Labaratoire de Chimie organique I*, *Faculté des Sciences*,
1, *rue Victor-Cousin*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de cétones aliphatiques à longues chaînes. β-dicétones à chaîne droite et β-dicétone α-ramifiée* (1). Note de M. **Raoul Toubiana**, présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse et quelques propriétés de deux β-dicétones à chaîne droite $C_{37}H_{72}O_2$ (X*b*), $C_{30}H_{58}O_2$ (X*a*) et d'une β-dicétone α-ramifiée $C_{55}H_{108}O_2$ (XI) sont décrites.

Dans le cadre d'une étude des acides mycoliques et de leurs produits de dégradation, nous poursuivons la préparation de cétones aliphatiques ramifiées à longues chaînes. La structure envisagée pour certains acides mycoliques rend particulièrement important de connaître les propriétés de β-dicétones α-ramifiées à longues chaînes. La synthèse d'un tel type de dicétones a été décrite dans une Note précédente (2); afin de confirmer les résultats obtenus, nous avons entrepris la synthèse de β-dicétones, avec ou sans ramification en α, par des voies différentes.

La synthèse de deux β-dicétones à chaînes normales a été réalisée, soit par réaction d'un ester sur une méthylcétone (β-dicétone $C_{37}H_{72}O_2$, X*b*), soit par hydratation d'une cétone α-acétylénique (β-dicétone $C_{30}H_{58}O_2$, X*a*). L'alcoylation d'une de ces cétones nous a fourni une β-dicétone α-ramifiée, $C_{55}H_{108}O_2$ (XI).

Heptatriacontane-dione-18.20 (X*b*). — Sur la méthylheptadécylcétone (VIII) préparée par synthèse malonique selon Bowman à partir d'acide stéarique, on

fait réagir l'octadécanoate d'éthyle (IX) en présence d'amidure de sodium selon ([3]).

Après cristallisation et chromatographie, nous obtenons la β-dicétone (X*b*), F 75-76° ($C_{37}H_{72}O_2$, calculé %, C 80,95; H 13,22; trouvé %, C 80,94; H 13,71). Le spectre ultraviolet ([4]) présente un maximum à 275 mμ (ε = 10 000) ([5]). Le spectre infrarouge présente à 6,2 μ une large bande caractéristique des β-dicétones ([6]), ([7]). Le produit de réaction de l'hydroxylamine, après séparation par chromatographie, donne en quantités approximativement égales, une isoxazole : F 70-71° ($C_{37}H_{71}ON$, calculé C 81,40; H 13,11; N 2,56; trouvé %, C 81,83; H 13,60; N 3,29) et une dioxime F 90-92° $C_{37}H_{74}O_2N_2$, calculé %, C 76,75; H 12,88; N 4,84; trouvé %, C 76,80; H 12,87; N 4,67.

Triacontane-dione-12.14 (X*a*). — L'octadécène-1, matériel de départ, a été préparé soit par pyrolyse du palmitate d'octadécyle, soit par la suite de réactions (I) à (IV). L'octadécène-1 (IV) obtenu est transformé en octadécyne-1 (V) par bromuration et déshydrobromuration. Par réaction du dérivé bromomagnésien de ce dernier sur l'aldéhyde laurique, on obtient l'alcool acétylénique (VI) : F 51-52° ($C_{30}H_{58}O$, calculé %, C 82,87; H 13,45; trouvé %, C 82,88; H 13,38) qui, oxydé par le mélange CrO_3-pyridine conduit à la cétone acétylénique (VII) : F 40-41° ($C_{30}H_{56}O$, calculé %, C 83,26; H 13,04; trouvé %, C 83,30; H 12,95). Traitée par l'hydroxylamine, cette cétone conduit à une isoxazole ([8]), structure confirmée par le comportement chromatographique et le spectre infrarouge F 54-55° ($C_{30}H_{57}ON$, calculé %, C 80,47; H 12,83; N 3,13; trouvé %, C 80,17; H 12,90; N 3,34). Le spectre ultraviolet de la cétone (VII) présente deux maximums à 217 mμ (ε = 5 000) et à 225 mμ (ε = 4 500). Son comportement est identique à celui d'une cétone α-acétylénique dont l'isolement a été décrit antérieurement ([1]) [dotétracontyne-21 one-20, λ_{max} 217 mμ (ε = 5 000) et 225 mμ (ε = 4 400)]. Le spectre infrarouge présente une bande acétylénique à 4,5 μ et une bande cétone à 6 μ.

L'hydratation de la triacontanone-12 yne-13 par l'acide sulfurique selon ([9]) fournit en bon rendement la triacontane-dione-12.14 (X*a*) : F 58-59°, ($C_{30}H_{58}O_2$, calculé %, C 79,93; H 12,97; trouvé %, C 80,04; H 13,10); dioxime F 65-67° ($C_{30}H_{60}O_2N_2$, calculé %, N 5,83; trouvé %, N 5,82).

Octadécyl-19 *heptatriacontane-dione*-18.20 (XI). — Sur la β-dicétone (X*a*) en solution dans la méthylisobutylcétone, on fait réagir l'iodo-octadécane en présence de CO_3K_2 selon ([10]), et l'on obtient après chromatographie l'octadécyl-19 heptatriacontane-dione-18.20 (XI) : F 59-62° ($C_{55}H_{108}O_2$, calculé %, C 82,36; H 13,64; trouvé %, C 82,29; H 13,92). La réaction avec l'hydroxylamine conduit essentiellement à une dioxime : F 59-60° ($C_{55}H_{110}O_2N_2$, calculé %, C 79,45; H 13,34; N 3,37; trouvé %, C 80,23; H 13,36; N 2,53). Le spectre ultraviolet de la β-dicétone ramifiée obtenue (λ_{max} 290 mμ, ε = 2 000), et son spectre infrarouge sont identiques à ceux de la β-dicétone-1.3 ramifiée en 2 publiés précédemment ([2]) (*voir* tableau).

	Formules brutes.	F (°C).	Spectres ultraviolets [11] λ_{max} (mμ).	ε.	Réaction du Cl_3Fe.
Triacontanone-12 yne-13 (VII).........	$C_{30}H_{56}O$	40-41	217 225	5 000 4 500	
Dotétracontyne-21 one-20 [1]............	$C_{42}H_{80}O$	64-65	217 225	5 000 4 400	
Heptatriacontane-dione-18.20 (X *b*).......	$C_{37}H_{72}O_2$	75-76	275	10 000	+
Triacontane-dione-12.14 (X*a*)...........	$C_{30}H_{58}O_2$	58-59	275	10 000	+
Octadécyl-19 heptatriacontane-dione-18.20 (XI)............................	$C_{55}H_{108}O_2$	59-62	290	2 000	—
Eicosyl-21 tritétracontane-dione-20.22 [2]...	$C_{63}H_{124}O_2$	58-59	290	2 000	—

$$\underset{(I)}{CH_2{=}CH{-}(CH_2)_8{-}COOC_2H_5} \rightarrow \underset{(II)}{CH_2{=}CH{-}(CH_2)_8{-}CH_2OH}$$

$$\rightarrow \underset{(III)}{CH_2{=}CH{-}(CH_2)_8{-}CH_2Br}$$

$$\xrightarrow{+Mg,\ CH_3{-}C_6H_4{-}SO_3{-}(CH_2)_6{-}CH_3} \underset{(IV)}{CH_2{=}CH{-}(CH_2)_{15}{-}CH_3} \rightarrow \underset{(V)}{HC{\equiv}C{-}(CH_2)_{15}{-}CH_3}$$

$$\xrightarrow[CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CHO]{C_2H_5MgBr,} \underset{(VI)}{CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CHOH{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_{15}{-}CH_3}$$

$$\underset{(VII)}{CH_3{-}(CH_2)_{10}{-}CO{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_{15}CH_3} \quad \underset{(VIII)}{CH_3{-}(CH_2)_{16}COCH_3} + \underset{(IX)}{CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}COOC_2H_5}$$

$$CH_3{-}(CH_2)_m{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}(CH_2)_n{-}CH_3$$

$$\rightarrow \underset{(XI)}{CH_3(CH_2)_{16}{-}CO{-}\underset{C_8H_{37}}{CH}{-}CO{-}(CH_2)_{16}CH_3}$$

$$(X)\begin{cases} a. & m - 10, \quad n = 15, \\ b. & m = n = 16. \end{cases}$$

([1]) 51[e] communication sur les Constituants des Mycobactéries ; 50[e] comm., *voir* R. Toubiana et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2054.

([2]) R. Toubiana et J. Asselineau, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1577.

([3]) J. T. Adams et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1220.

([4]) Tous les spectres ultraviolets de ce travail ont été mesurées dans l'hexane.

([5]) J. Nunn, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 313.

([6]) R. J. Rasmussen, D. D. Tunicliff et R. R. Brattain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1068.

([7]) Les spectres ultraviolets et infrarouges sont semblables à ceux d'un échantillon de β-dicétone $C_{15}H_{28}O_2$ mis à notre disposition par le Docteur J. C. Smith (Oxford).

([8]) L. Claisen, *Ber. d. chem. Gesells.*, 36, 1903, p. 3664.

([9]) Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. Chim.*, [3], 25, 1901, p. 302.

[10] H. Hunsdiecker, *Ber. d. chem. Gesells.*, 75, 1942, p. 1190; S. Ställberg-Stenhagen, *Arkiv Kemi, Min. Geol.*, 19 A, n° 1, 1945.

[11] Pour les spectres ultraviolets des composés acétyléniques, voir *Acetylenic compounds in organic synthesis*, R. A. Raphael, Butterworths Scientific Publ., Londres 1955, p. 208.

(*Institut de Biologie physicochimique, rue Pierre-Curie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés fonctionnels de la pyrimidine.* Note de MM. **Max Robba** et **Raymond Delaby** †, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous poursuivons l'étude de dérivés des trois diazines en réalisant, à partir de la cyano-2 pyrimidine, dont un nouveau mode d'accès est mis au point, la synthèse de quelques pyrimidines possédant les fonctions amide, amidine et amidoxime en position -2.

La synthèse de la cyano-2 pyrimidine (X) est effectuée par une méthode analogue à celle adoptée pour la cyanopyrazine ([1]) et la cyano-3 pyridazine ([2]), c'est-à-dire par deshydratation de l'amide correspondant au moyen de l'oxychlorure de phosphore.

La voie d'accès à l'amido-2 pyrimidine (IX), depuis l'acétonitrile, est assez longue et ne comporte pas moins de neuf stades, dont les quatre derniers n'étaient pas décrits :

$CH_3CN \rightarrow CH_3C(=NH)NH_2.ClH$ (I) $\xrightarrow{CH_2(CO_2C_2H_5)_2}$ (II) HO, CH₃, OH pyrimidine → (III) Cl, CH₃, Cl pyrimidine

→ (IV) 2-CH_3 pyrimidine → (V) 2-CBr_3, 5-Br → (VI) 2-CO_2H, 5-Br

→ (VII) 2-CO_2CH_3, 5-Br → (VIII) 2-$CoNH_2$, 5-Br

→ (IX) 2-$CoNH_2$ → (X) 2-CN

Le chlorhydrate d'acétamidine (I) est obtenu par la méthode de

Pinner ([3]), la méthyl-2 dihydroxy-4.6 pyrimidine (II) et la méthyl-2 dichloro-4.6 pyrimidine (III) selon Henze, Clegg et Smart ([4]), la méthyl-2 pyrimidine (IV) selon Smith et Christensen ([5]), enfin la tribromométhyl-2 bromo-5 pyrimidine (V) et la carboxy-2 bromo-5 pyrimidine (VI), d'après Holland et Slack ([6]).

Nous réalisons l'estérification de la carboxy-2 bromo-5 pyrimidine (VI) en carbométhoxy-2 bromo-5 pyrimidine (VII) F 148°, avec un rendement quantitatif, à l'aide d'une solution éthérée de diazométhane.

L'ester est amidifié par l'ammoniac anhydre en solution dans le méthanol absolu, en amido-2 bromo-5 pyrimidine (VIII) F 209°. Cet amide bromé est deshalogéné catalytiquement par le nickel Raney sous pression d'hydrogène, en amido-2 pyrimidine (IX) F 167°, qui est deshydratée en cyano-2 pyrimidine (X) F 42°, par action de l'oxychlorure de phosphore à l'ébullition. Le nitrile est ainsi obtenu en dix stades avec un rendement global de 3 %.

Pour la préparation de quantités importantes de ce nitrile, nous avons préféré choisir la méthode, moins pénible, de Ochiai et Yamanaka ([7]), qui consiste à substituer à l'atome de chlore de la chloro-2 pyrimidine (XI) le groupement nitrile, par l'intermédiaire du dérivé sulfoné (XII).

N Cl N → N SO_3Na N → N CN N

(XI) (XII) (X)

L'amidino-2 pyrimidine (XIII) F 125-126°, est préparée par extraction à l'éther de la solution aqueuse alcalinisée de son chlorhydrate, obtenu par la méthode de Pinner.

La synthèse de sept amidines N-monosubstituées (XIV) est faite par addition de chlorure d'aluminium au mélange équimoléculaire fondu à 60-70° d'amine primaire et de cyano-2 pyrimidine.

L'action du bromure de diéthylaminomagnésium sur la cyano-2 pyrimidine dans l'éther éthylique à reflux, ne nous a pas donné la N N-diéthylamidino-2 pyrimidine attendue, mais un mélange d'amido-2 pyrimidine, NN-diéthylamido-2 pyrimidine (XV) et amidino-2 pyrimidine, qui a été séparé par chromatographie sur alumine. Une réaction anormale est également observée avec l'iodure de méthyl-magnésium : nous n'avons pu obtenir l'acétyl-2 pyrimidine mais un mélange d'amidino-2 pyrimidine et d'un corps jaune fluorescent dont l'étude est en cours.

N C NH NH_2 N N C NH NHR N N C O N C_2H_5 C_2H_5 N

(XIII) (XIV) (XV)

Le chauffage en solution aqueuse du mélange équimoléculaire de cyano-2 pyrimidine, chlorhydrate d'hydroxylamine et carbonate de sodium fournit la pyrimidine amidoxime-2. Les points de fusion et les rendements à partir du nitrile des amidines et de l'amidoxime sont réunis dans le tableau suivant :

R.	F (°C).	Rdt (%).
H	125-126	13
$—C_6H_5$	117-118	67
$—C_6H_4—CH_3$ (*o*)	92- 93	32
$—C_6H_4—CH_3$ (*p*)	128,5	45
$—C_6H_4—Cl$ (*p*)	112	54
$—C_{10}H_7$-α	154-155	53
$—C_{10}H_7$-β	166	63
$—CH_2C_6H_5$	80	36
$—OH$	262	74

(Pyrimidinyl-2 $C(=NH)NHR$)

(1) R. Delaby, R. Damiens et M. Robba, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 822.
(2) R. Delaby, R. Damiens et M. Robba, *Comptes rendus*, **247**, 1958, p. 1739.
(3) *Synthèses organiques*, volume collectif, I, p. 204.
(4) H. R. Henze, W. J. Clegg et C. W. Smart, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1320.
(5) V. H. Smith et B. E. Christensen, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 829.
(6) A. Holland et R. Slack, *Chemistry and Industry*, 1954, p. 1203.
(7) E. Ochiai et H. Yamanaka, *Pharm. Bull. Japan*, 3, 1955, p. 173.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation de quelques dérivés de la pyridine.* Note de MM. **Bernard Marcot** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs étudient les réactions d'oxydation de quelques dérivés de la pyridine (méthyl-2 pyridine, méthyl-4 pyridine, diméthyl-2.4 pyridine, 1.α-pyridyl-2 propanol) avec l'anhydride sélénieux et le bichromate de potassium, avec lesquels ils obtiennent, soit des acides, soit des composés carbonylés.

La littérature ne mentionne que des travaux peu nombreux et fragmentaires sur l'oxydation des composés de la pyridine. Entre autres Vene (1) indique que la méthyl-2 pyridine est oxydée par l'anhydride sélénieux, en donnant le formyl-2 pyridine, mais les rendements sont très faibles. Les résultats sont confirmés par Henz (2), qui signale en outre la présence d'acide picolique. En utilisant le même oxydant, mais en opérant sous pression, Dietrich et Jeschel (3) obtiennent avec de bons rendements les acides correspondants aux alcoyl-pyridines, mais n'observent pas la présence d'aldéhydes. Signalons enfin que Sauermilch et Mathes (4), qui ont employé l'oxydation catalytique en phase gazeuse, obtiennent des

aldéhydes correspondant aux composés alkyles oxydés, mais accompagnés de produits correspondant à des réactions secondaires. Les résultats varient donc avec les techniques suivies.

Dans cette Note, nous avons étudié et précisé le mode d'action de deux oxydants; l'anhydride sélénieux et le bichromate de potassium, en solution dans l'acide sulfurique sur les composés suivants : méthyl-2 pyridine, méthyl-4 pyridine, diméthyl-2.4 pyridine, 1.α-pyridyl-2 propanol.

A. *Oxydation par l'anhydride sélénieux.* — La technique utilisée est des plus simples : dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit successivement le composé pyridinique, en solution dans le solvant (acétate d'éthyle, méthanol, xylène), on chauffe à reflux, pendant 4 h; après refroidissement on filtre pour séparer l'anhydride sélénieux, qui n'a pas réagi et le sélénium. On purifie, soit par cristallisation, soit par distillation fractionnée. Le facteur le plus important qui influe sur la réaction est la valeur du rapport du poids de l'anhydride sélénieux à celui du composé pyridinique.

Avec la méthyl-2 pyridine, on obtient, soit le formyl-2 pyridine, soit un mélange de formyl-2 pyridine et d'acide picolique, soit l'acide picolique seul, mais les rendements sont faibles. Le tableau ci-dessous indique les résultats.

Rapport $\frac{\text{poids de méthyl-2 pyridine}}{\text{poids d'anhydride sélénieux}}$.	Formyl-2 pyridine (%).	Acide picolique (%).
1/5	4	0
2/5	9,5	0
1	6,5	3
2	0	10,5

Dans les mêmes conditions, la méthyl-4 pyridine ne produit pas de formyl-4 pyridine, mais toujours de l'acide isonicotinique. Le rendement en acide augmente si la proportion d'anhydride sélénieux augmente également. L'éthyl-4 pyridine produit également de l'acide isonicotinique, mais les rendements sont inférieurs aux précédents.

La diméthyl-2.4 pyridine se transforme en acide pyridine-2.4 dicarboxylique en suivant les mêmes règles. Cependant le 1.α-pyridyl-2 propanol ne donne pas la cétone attendue, une partie de la molécule est détruite, l'autre partie reste inaltérée.

B. *Oxydation chromique.* — L'oxydation par le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, dans la proportion indiquée par Beckmann donne des résultats différents. S'il s'agit de dérivés méthylés de la pyridine (méthyl-2 pyridine, méthyl-4 pyridine, diméthyl-2.4 pyridine), la réaction est violente, la molécule est profondément altérée, et souvent détruite. Si on veut atténuer la force de l'oxydant, soit en diluant l'acide

sulfurique, soit en le remplaçant par de l'acide acétique, on observe pas de réaction. Par contre dans les mêmes conditions, le 1.α-pyridyl propanol donne la cétone correspondante, mais toujours avec de faibles rendements.

(1) Vene, *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 1945, p. 506.
(2) Henz, *Ber. d. chem. Ges.*, **67**, 1954, p. 752.
(3) Dietrich et Jeschel-Bauer, *Ber. d. chem. Ges.*, **89**, 1956, p. 750.
(4) Mathes, Sauermilch, *Ber. d. chem. Ges.*, **88**, 1955, p. 1276.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Emploi des échangeurs de cations dans l'échange fonctionnel. Cas particulier des acétals.* Note de M. **Pierre Mastagli** et Mlle **Germaine Lagrange**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le présent travail, nous montrons que les échangeurs de cations peuvent servir de catalyseurs à la réaction dite d'échange fonctionnel. Ils décomposent un œnanthacétal en œnanthol et alcool. Puis, ils condensent cet œnanthol sur un glycol ou un autre alcool de point d'ébullition plus élevé. Dans le cas d'un alcool, il y a désalcoolisation qui aboutit à l'éther-oxyde éthylénique attendu.

Dans les travaux précédents, nous avons montré que les échangeurs de cations catalysaient la formation (1), (2) ou l'hydrolyse des acétals (3).

D'autre part, l'un de nous a mis en évidence qu'en chauffant un mélange d'alcool et d'aldéhyde en présence d'échangeurs de cations, on obtenait la formation d'éther-oxyde éthylénique (4).

On pouvait se demander si, en faisant réagir un acétal sur un alcool, on pouvait espérer obtenir un échange entre l'alcool mis en jeu et l'acétal de départ.

En fait, dans le cas d'un alcool ordinaire, on n'obtient pas que l'acétal espéré, mais aussi l'éther-oxyde éthylénique qui en découle par perte de 1 mol d'alcool suivant les équations :

$$R-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup O-C_4H_9\\ \diagdown O-C_4H_9\end{matrix} + 2\,C_5H_{11}.CH_2OH$$

$$\rightarrow R-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup OCH_2.C_5H_{11}\\ \diagdown OCH_2.C_5H_{11}\end{matrix} + 2\,C_4H_9OH$$

$$\rightarrow C_5H_{11}.CH_2OH + RCH{=}CH-OCH_2.C_5H_{11}$$

Il n'en est pas de même dans le cas des glycols où l'on n'observe pas la formation d'éther-oxyde, mais des dioxanes et dioxolanes prévus.

On chauffe à reflux pendant 4 h le mélange de 1 mol-g de dibutyl-œnanthacétal et de 2 mol-g d'alcool, en présence d'échangeurs de cations (10 % du poids des corps mis en présence). On filtre, on distille. Nous obtenons d'abord la presque totalité de l'alcool provenant de l'acétal,

puis de l'œnanthol et une partie de l'alcool mis en œuvre, enfin un mélange de produits difficile à séparer par une première distillation. Nous avons alors redistillé cette dernière partie sur du sodium pour éliminer l'alcool libre en formant l'alcoolate. On a alors deux paliers bien nets : l'un correspond à l'éther-oxyde éthylénique, l'autre à l'œnanthacétal, tous deux formés par l'échange fonctionnel.

Résumé des résultats obtenus.

Méthyl-2 pentanol → heptène-6 oxyméthyl-2 pentane (Rdt 8,2 %) :

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-OCH_2-\underset{\displaystyle}{\overset{\displaystyle CH_3}{CH}}-(CH_2)_2-CH_3$$

→ bis-(méthyl-2 pentyl) œnanthacéthal (Rdt 9,5 %) :

$$CH_3-(CH_2)_5-CH\begin{array}{l}\diagup OCH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-(CH_2)_2-CH_3\\ \diagdown OCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}-(CH_2)_2-CH_3\end{array}$$

Hexanol : heptène-6 oxyhexane (Rdt 28 %) :

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-O(CH_2)_5-CH_3$$

bihexylœnanthacétal (Rdt 11,3 %) :

$$CH_3-(CH_2)_5-CH\begin{array}{l}\diagup O(CH_2)_5-CH_3\\ \diagdown O(CH_2)_5-CH_3\end{array}$$

Cyclohexanol : heptène-6 oxycyclohexane (Rdt 22,7 %) :

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-O-CH\begin{array}{l}\diagup CH_2-CH_2\diagdown\\ \diagdown CH_2-CH_2\diagup\end{array}CH_2$$

Éthylène-glycol : hexyl-2 dioxolane (Rdt 45,7 %) :

$$CH_3-(CH_2)_5-CH\begin{array}{l}\diagup OCH_2\\ \quad\;|\\ \diagdown OCH_2\end{array}$$

Propylène.glycol-1.2 : hexyl-2 méthyl-4 dioxolane (Rdt 60,7 %) :

$$CH_3-(CH_2)_5-CH\begin{array}{l}\diagup OCH-CH_3\\ \quad\;|\\ \diagdown OCH_2\end{array}$$

Butanediol-1.3 : hexyl-2 méthyl-4 dioxane-1.3 (Rdt 56,2 %) :

$$CH_3-(CH_2)_5-CH\begin{array}{l}\diagup OCH\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2\end{array}\\ \diagdown OCH_2\diagup\end{array}$$

Butanediol-1.4 : butylène acétal de l'œnanthaldéhyde (Rdt 26,8 %) :

$$CH_3-(CH_2)_5-CH\begin{matrix} OCH_2-CH_2 \\ | \\ OCH_2-CH_2 \end{matrix}$$

Les deux corps sont facilement identifiables : le premier absorbe le brôme, le second ne le fait pas.

Dans le cas des glycols, la séparation est beaucoup plus facile; il suffit, après avoir filtré, de laver à l'eau pour ôter l'excès de glycol. Nous avons constaté la formation du dioxolane ou du dioxane correspondant.

Conclusions. — 1. Dans tous les cas, on ne récupère ni dibutylœnanthacétal, ni heptène-6 oxybutane. Donc la différence dans les rendements en éther-oxyde éthylénique provient uniquement de la réactibilité de l'alcool sur l'œnanthol. Par exemple, le méthyl-2 pentanol fournit un rendement plus faible en dérivés éthyléniques que l'hexanol normal; ceci provient de sa ramification en α.

2. Dans le cas où l'on aboutit à des cycles dans le genre du dioxolane et du dioxane, il n'y a pas de déshydratation interne par les échangeurs.

3. Les rendements en dioxolanes et dioxanes sont très élevés. Il semble que dans tous les cas, la condensation d'un glycol sur l'œnanthol se fait plus facilement que la condensation d'un alcool sur l'œnanthol.

4. Dans le cas du cyclohexanol, on n'obtient que l'éther-oxyde éthylénique. L'œnanthacétal intermédiaire est sans doute très instable et perd quantitativement 1 mol d'alcool aussitôt formée.

5. Les échangeurs de cations participent donc à trois réactions :

— ils décomposent le dibutylœnanthacétal en ænanthol et alcool butylique;

— ils condensent l'œnanthol formé sur l'autre alcool ou le glycol;

— ils désalcoolisent les acétals pour donner l'éther-oxyde éthylénique correspondant.

(1) LAGRANGE, MASTAGLI et ZAFIRIADIS, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 616.
(2) MASTAGLI, ZAFIRIADIS et LAGRANGE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 187.
(3) MASTAGLI et LAGRANGE, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 207.
(4) MASTAGLI et FLOC'H, *Bull. Soc. chim.*, 21, 1954, p. 51.

(*Institut Catholique de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement singulier du dicyano-9.10 anthracène vis-à-vis du chlorure de benzylmagnésium.* Note (*) de MM. **GUY RIO** et **BERNARD SILLION**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Trois réactions ont lieu : une substitution par un benzyle d'une des deux fonctions nitriles du dicyano-9.10 anthracène, une addition 1.6 du magnésien, et enfin une alcoylation par le chlorure de benzyle, dont le mécanisme est démontré, conduisant au cyano-9 tribenzyl-9.10.10 dihydro-9.10 anthracène.

Lors d'une étude des propriétés du dicyano-9.10 anthracène, V, Ch. Dufraisse et J. Mathieu [1] ont montré, en particulier, que ce corps ne manifeste qu'une réactivité modérée vis-à-vis des organométalliques : deux magnésiens (CH_3MgI et C_6H_5MgBr) sont sans action, alors que le phényllithium réagit facilement en donnant une dicétimine.

Des tentatives de préparation de dicétones anthracéniques, à partir du même dinitrile V, nous ont conduits à des résultats inattendus : les corps obtenus ne sont pas des cétimines [2].

1. Le chlorure de benzylmagnésium, connu pour sa grande réactivité, réagit très facilement. Si l'on prend soin d'opérer avec un excès de réactif magnésien et *en l'absence de chlorure de benzyle* (en chauffant ce réactif avec un excès de magnésium), on obtient le cyano-9 dibenzyl-10.10 dihydro-9.10 anthracène, VII, $C_{29}H_{23}N$, F_{inst} 167-168°, incolore, non fluorescent. Une des deux fonctions nitriles du dinitrile initial a été éliminée sous forme d'acide cyanhydrique. Celui-ci, dont on perçoit l'odeur en fin d'opération, a été caractérisé par sa transformation en bleu de Prusse.

Le même composé dibenzylé, VII, est obtenu si l'on utilise comme matière première, en place du dinitrile V, le cyano-9 benzyl-10 anthracène, I *a* [3]. On peut donc considérer ce dernier comme un intermédiaire dans la première réaction, le magnésien provoquant tout d'abord le remplacement d'un cyano par un benzyle.

D'autres réactions d'échange se produisent avec le même dinitrile. Le remplacement par un hydroxyle, sous l'action des alcalis, était connu [1]. Le remplacement par un éthyle a lieu si l'on fait réagir le bromure d'éthylmagnésium à — 20°; il se forme du cyano-9 éthyl-10 anthracène, I *b*. Ce dernier avait déjà été isolé dans la même réaction [1], mais sa nature n'avait pas été reconnue; il a été préparé depuis par un autre procédé [4].

La formule du corps dibenzylé VII est en accord avec les propriétés suivantes. Il possède un atome d'hydrogène mobile (Zerevitinoff), celui qui est porté par le carbone 9, lié au cyano. Il se dissout dans les bases (triton B) avec coloration orangée. A l'air, ces solutions subissent une autoxydation rapide; on isole de la dibenzyl-10.10 anthrone, III [5], produite sans doute par décomposition d'un hydroperoxyde formé intermédiairement.

Des réactions analogues d'addition d'organomagnésiens ont déjà été observées avec le cyano-9 anthracène [6], [3], [7]. On peut les considérer comme des additions 1.6 sur le système nitrile-diène mésoanthracénique [3], donnant intermédiairement des complexes du type II (dérivé d'une cétène-imine, II *a*, ou carbanion mésomère, II *b*). Ces additions sont apparentées aux additions 1.4 qui se produisent avec certains nitriles α-éthyléniques (Kohler) [8].

Les réactions d'échange, mentionnées plus haut, d'une fonction nitrile

avec des alcoyles, peuvent aussi comporter des produits d'addition intermédiaires, de formule IV.

2. Le résultat est différent si l'on fait réagir, sur le dinitrile V ou sur le mononitrile I *a*, *un excès* de chlorure de benzylmagnésium *en présence de chlorure de benzyle.* Il suffit pour cela d'utiliser un réactif préparé dans les conditions habituelles (halogénure et métal en quantités équivalentes). Il se forme avec un rendement élevé (90 %) du cyano-9 tribenzyl-9.10.10 dihydro-9.10 anthracène, VI, $C_{36}H_{29}N$, F_{inst} 263-264°, incolore, peu soluble, dépourvu d'hydrogène mobile.

Par chauffage à 275°, ce corps tribenzylé se scinde en cyano-9 benzyl-10 anthracène, I *a*, et dibenzyle (diphényl-1.2 éthane) avec de bons rendements, ce qui confirme sa structure, VI. Il se prépare également à partir du corps dibenzylé VII, par action du chlorure de benzyle. On peut opérer sur le mélange réactionnel obtenu comme précédemment (en utilisant un réactif débarrassé de chlorure de benzyle). Mais on peut aussi opérer avec le produit de réaction de CH_3MgI (exempt de CH_3I) sur le corps dibenzylé VII, isolé préalablement; la fonction nitrile se retrouve inaltérée en fin d'opération.

L'emploi d'une autre halogénure, le chlorure de *p*-chlorobenzyle, permet d'aboutir au composé *p*-chlorobenzylé en 9, VIII, $C_{36}H_{28}NCl$, F_{inst} 279-280°. Ce corps résulte bien d'une réaction directe, et non d'une substitution, par un *p*-chlorobenzyle, d'un benzyle du corps tribenzylé VI, sous l'influence éventuelle du chlorure de magnésium présent dans le milieu. En effet, un essai de substitution, fait sur ce dernier, VI, en présence d'iodure de magnésium comme catalyseur, a été négatif.

Si l'on utilise de l'iodure d'éthyle, moins réactif que les deux halogé-

nures ci-dessus, on n'obtient pas de corps trialcoylé analogue aux deux précédents, VI et VIII.

Ces expériences nous conduisent à admettre que l'introduction, en 9, du troisième alcoyle, se produit par une réaction d'alcoylation sur le carbone voisin d'une fonction nitrile, réaction dont on connaît la facilité, même en présence de bases telles que les hydroxydes alcalins. Dans notre cas, l'intermédiaire serait un complexe magnésien du type II résultant, soit d'une addition 1.6 au nitrile I *a*, soit de l'action d'une « base » (CH_3MgI) sur le nitrile à hydrogène actif VII.

Cette réaction d'alcoylation est apparentée aux réactions des organomagnésiens simples RMgX avec les halogénures d'alcoyles R'X, réactions particulièrement aisées si ces derniers sont des halogénures allyliques ou benzyliques.

Il ne semble pas que des alcoylations de ce genre aient été observées à l'occasion des études des réactions d'addition, 1.4 ou 1.6, d'organomagnésiens à des nitriles (ou cétones) insaturés.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) Ch. Dufraisse et J. Mathieu, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 14, 1947, p. 302.

(2) G. Rio, *Ann. Chim.*, [12], 9, 1954, p. 202.

(3) R. Lalande et R. Calas, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1895; *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1545.

(4) R. Lalande, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1798; *Thèse*, Bordeaux, 1955.

(5) F. Hallgarten, *Berichte*, 21, 1888, p. 2508.

(6) M. Martynoff, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 787; *ibid.*, 247, 1958, p. 220; *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 164.

(7) R. Lalande et R. Calas, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 283; *ibid.*, 1958, p. 1063.

(8) M. S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard reactions of nonmetallic substances*, Prentice-Hall, New-York, 1954, p. 782.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des éthynyl-9 hydroxy-10 anthrones; préparation des méthoxyanthracènes polyacétyléniques correspondants.* Note (*) de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les éthynyl-9 hydroxy-9 anthrones peuvent être réduites en diquinols secondaires-tertiaires correspondants par l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Le monoquinol acétylénique vrai peut être condensé avec les bromo-1 acétyléniques; les diquinols mono- et polyacétyléniques qui en résultent et leurs éthers méthyliques conduisent aux hydroxy-9 ou aux méthoxy-9 anthracènes polyacétyléniques.

Poursuivant notre étude sur les monoquinols anthracéniques mono- et polyacétyléniques, il nous a paru intéressant d'étudier leur réduction en

diquinols secondaires-tertiaires et leur transformation en hydroxy ou méthoxy arènes mono-et polyacétyléniques.

Les monoquinols dihydroanthracéniques I ([1]), ([2]) peuvent être réduits en diquinols II au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium vers — 30° en solution tétrahydrofurannique avec de bons rendements.

R—C≡C HO =O
I
$LiAlH_4$
T.H.F.
R—C≡C H HO OH
II
KOH $SO_4(CH_3)_2$
R—C≡C H CH_3O OCH_3
III
H^+
H^+
R—C≡C— —OR′
IV a R′=H
b $R'=CH_3$

Les diquinols II sont susceptibles d'être transformés en diéthers méthyliques III par le sulfate de méthyle en présence de potasse pulvérisée ([1]) en solution éthérée ou tétrahydrofurannique à une température inférieure à 20°. Ces diquinols II et leurs éthers méthyliques sont très instables en milieu acide qui provoque suivant le cas une déshydratation ou une élimination de méthanol. Il se forme des hydroxy-9 anthracènes IV *a* ou leurs éthers méthyliques IV *b*. Cette aromatisation qui peut être effectuée sous l'influence d'une trace d'acide, se produit également avec une grande facilité par chromatographie sur alumine basique.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous :

	Diquinols II.		Diéthers des diquinols III.		Méthoxy-9 éthynyl-10 anthracènes IV.		
R.	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).	Agent déshydratant.	Rdt (%).	F (°C).
H—.............	85	165	Non cris	st.	Alumine CBTO	86 (**)	124
C_6H_5—..........	64	137	90	90	HCl	91	143
$(CH_3)_2N—CH_2$—..	63 (*)	200	–	–	–	–	–

(*) On isole également un produit F 130° (Rdt 31 %) qui pourrait être le second diastéréoisomère possible.

(**) A partir du diéther brut.

Le diquinol V *a* et son éther méthylique V *b* peuvent subir une condensation avec les bromo-1 acétyléniques, conduisant aux composés polyacétyléniques VI *a* et VI *b* ([3]), ([4]).

Dans les mêmes conditions que celles indiquées précédemment, les composés VI *a* et VI *b* peuvent être transformés en hydroxy ou méthoxy-9 anthracènes substitués en 10 par une chaîne polyacétylénique VII *a* et VII *b*.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau ci-dessous :

		Diethers des diquinols VI e.		Méthoxy-9 éthynyl-10 anthracènes VII b.		
R″.	R′.	Rdt (%).	F (°C).	Agent déshydratant.	Rdt (%).	F (°C).
C_6H_5—	H—	95	146	–	–	–
C_6H_5—	CH_3—	90	(*)	Alumine CBTO	90 (**)	132
$(C_6H_5)_2C(OH)$— .	CH_3—	Non crist.	(*)	HCl	94 (**)	194 déc.

(*) Composés impurs, aromatisation partielle.
(**) Opération sur le diéther brut.

Les hydroxy-9 anthracènes IV*a* et VII*a* très instables n'ont pu être isolés à l'état cristallisé et se résinifient en solution concentrée ; les méthoxy-9 anthracènes IV*b* et VII*b* sont par contre stables. Tous ces composés sont des produits jaunes doués de fluorescence variant du vert jaune au vert.

V a $R'=H$; b $R'=CH_3$ —($R''-C\equiv C-Br$)→ VI a $R'=H$; b $R'=CH_3$ —(H^+)→ VII a $R'=H$; b $R'=CH_3$

Le méthoxy-9 éthynyl-10 anthracène a pu être condensé facilement sur la benzophénone (tétrahydrofuranne, potasse, 15 mn à température ambiante) il en résulte l'alcool VIII (jaune fluorescent, Rdt 98 %, F 165° C)

VIII

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2383.

(2) G. Rio, *Ann. Chim.*, 9, 1954, p. 182.

(3) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 11, 1957, p. 821.

(4) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 116.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dihydro-1.4 et dihydro-1.2 anthracènes.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Nguyen Kim Cuong**, présentée par M. Charles Dufraisse.

On apporte la confirmation des structures précédemment admises pour le dihydro-1.4 et le dihydro-1.2 anthracène et l'on indique deux méthodes d'isomérisation qui permettent de passer du premier au second. On décrit les hydrocarbures dihydrogénés correspondants dans les séries du diméthyl-9.10 et du diphényl-9.10 anthracène.

Divers hydrocarbures dihydro-1.4 anthracéniques ont été préparés par J. Jadot et J. Roussel ([1]) à partir de la tétrahydro-1.4.9*a*.9*b* anthraquinone, I, produit de condensation diénique du butadiène-1.3 sur l'α-naphtoquinone. En particulier, en réduisant I à l'isopropylate d'aluminium puis en déshydratant le diol résultant II*a*, sans l'isoler, ces auteurs ont obtenu un hydrocarbure F 151° auquel ils ont attribué la constitution d'un dihydro-1.4 anthracène, III*a*. S'ils se sont attachés à montrer que leur produit était différent du dihydro-9.10 anthracène, F 108°, ils n'ont fait, par contre, aucune mention de l'existence d'un composé décrit comme étant le dihydro-1.2 anthracène, VII*a*, formé par déshydratation du tétrahydro-1.2.3.4 anthrol-2, VI, et fondant à 150° ([2]) ou 147-148° ([3]). La proximité des points de fusion des deux isomères laissait planer un doute sur la nature de l'hydrocarbure de Jadot et Roussel d'autant plus que leur méthode de déshydratation (traitement par HBr + HI) n'excluait pas la possibilité d'une isomération et que la position indiquée pour le premier maximum d'absorption ultraviolette [$\lambda_{max\,(éthanol)} = 252$ mμ] paraissait plus compatible avec la structure dihydro-1.2 qu'avec la structure dihydro-1.4 [vinyl-2 naphtalène, premier $\lambda_{max\,(éthanol\,95\,\%)} = 244$ mμ ([4])]. Les dérivés décrits pour les deux isomères étant par ailleurs de natures différentes, aucune conclusion n'était possible *a priori*.

En répétant, tout d'abord, la déshydratation sur KOH, selon ([3]), du tétrahydro-1.2.3.4 anthrol-2, VI, nous avons obtenu un hydrocarbure F_{inst} 148-149° (acétate d'éthyle) dont le spectre ultraviolet s'accordait tout à fait avec la structure d'un dihydro-1.2 anthracène, VII*a*, qui avait été admise pour lui [λ_{max} en mμ $(\log \varepsilon)_{(éthanol\,95\,\%)}$: 243 (4,70), 252 (4,61), 261 (4,41), 279 (4,10), 288 (4,20), 300 (4,14)].

D'autre part, la réduction de I par $LiAlH_4$ nous a ensuite permis d'isoler, à l'état cristallisé, un diol II*a*, $C_{14}H_{16}O_2$, F_{inst} 248-249°; diacétate, $C_{18}H_{20}O_4$, F_{inst} 135-136°. En déshydratant ce diol dans des conditions diverses : par HBr + HI au reflux du méthanol, par BF_3 dans l'éther à froid, etc., et en particulier, par $POCl_3$ + pyridine à 0° pour prévenir une isomérisation éventuelle, nous obtenions toujours un même hydrocarbure, F_{inst} 149-150°, très probablement celui qu'avaient décrit Jadot et Roussel car il donnait avec la

trinitro-2.4.7 fluorénone un composé d'addition fondant à la température indiquée ([1]).

En mélangeant les hydrocarbures préparés par les deux méthodes on n'observait aucune dépression du point de fusion, toutefois l'addition du brome conduisait à deux dérivés différents : l'hydrocarbure formé par déshydratation de VI donnait le dérivé dibromé F_{inst} 101-102° précédemment signalé ([2]) tandis que celui qui provenait de II*a* fournissait un dérivé dibromé nouveau, $C_{14}H_{12}Br_2$, F_{inst} 143-144°. Bien que deux dérivés dibromés isomères, *cis* et *trans*, puissent correspondre à chacun des hydrocarbures III*a* et VII*a*, l'obtention ici de dérivés différents par bromuration dans des conditions rigoureusement identiques, constituait, sinon une preuve absolue, du moins une forte présomption de la non-identité des hydrocarbures de départ.

avec a, R = H ; b, R = CH_3 ; c, R = C_6H_5

Par ailleurs, lorsqu'on chauffait l'hydrocarbure provenant de II*a* dans les solvants, il apparaissait des traces notables d'anthracène et ceci justifiait l'anomalie spectrale relevée; le $\lambda_{max} = 252$ mμ indiqué ([1]) étant le maximum d'absorption très intense de l'anthracène. En prenant le spectre ultraviolet de l'hydrocarbure non recristallisé, on trouvait λ_{max} en mμ(log ε)$_{(éthanol\ 95\ \%)}$: 224(4,78), 275(3,64), 284(3,64), 310(2,79), 324(2,73), et la présence du premier maximum à 224 mμ, très voisin de ceux du naphtalène [$\lambda_{max\,(éthanol\ 95\ \%)} = 220$ mμ([5])] et du tétrahydro-1.2.3.4 anthracène [$\lambda_{max\,(éthanol\ 95\ \%)} = 228$ mμ] établissait pour cet hydrocarbure la structure dihydro-1.4, III*a*.

Les structures des deux hydrocarbures se trouvant confirmées, nous nous sommes alors préoccupés des possibilités d'isomérisation du dihydro-1.4, III*a*, en dihydro-1.2 anthracène, VII*a*. Parallèlement à ce qui est observé avec les dihydronaphtalènes ([6]), cette isomérisation peut être réalisée directement en soumettant III*a* à un long chauffage au reflux dans une solution d'isoamylate de sodium dans l'alcool isoamylique. On peut encore opérer d'une manière

indirecte en passant par le dérivé monobromé IV*a*, $C_{14}H_{13}Br$, F_{inst} 121-122° qu'on obtient par dissolution de III*a* dans une solution concentrée et chaude de HBr dans l'acide acétique. Ce dérivé donne le dihydro-1.2 anthracène, VII*a*, par quelques minutes de reflux dans la potasse méthylique.

Les réactions précédentes ont été ensuite appliquées à la préparation de nouveaux hydrocarbures dérivant du dihydro-1.4 et du dihydro-1.2 anthracène.

Ainsi, la condensation de CH_3MgI sur I fournit un diol II*b*, $C_{16}H_{20}O_2$, F_{inst} 123-123°,5, qui, soumis à l'action des divers déshydratants utilisés précédemment, conduit au diméthyl-9.10 dihydro-1.4 anthracène, III*b*, $C_{16}H_{16}$, F_{inst} 175-176°; dérivé dibromé, $C_{16}H_{16}Br_2$, F_{inst} 145° puis 151-153°. Par traitement à l'isoamylate de sodium ou par l'intermédiaire du dérivé monobromé IV*b*, $C_{16}H_{17}Br$, F_{inst} 96-97°, on passe au diméthyl-9.10 dihydro-1.2 anthracène, VII*b*, $C_{16}H_{16}$, F_{inst} 97°; dérivé dibromé, $C_{16}H_{16}Br_2$, F_{inst} 154-155°. L'hydrogénation catalytique de chacun des deux hydrocarbures III*b* et VII*b*, en présence de nickel Raney (p. et t. ordinaires) donne le diméthyl-9.10 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène, VIII*b*, $C_{16}H_{18}$, F_{inst} 110-110°,5 ([7]).

Lorsqu'on traite I par C_6H_5MgBr en excès, on recueille un composé dont l'analyse s'accorde avec la formule d'un monoquinol V, $C_{20}H_{18}O_2$, F_{inst} 239-240°; par contre lorsqu'on utilise C_6H_5Li en excès, on obtient bien le diol attendu, II*c*, $C_{26}H_{24}O_2$, F_{inst} 205-206°. Ce dernier se déshydrate en diphényl-9.10 dihydro-1.4 anthracène, III*c*, $C_{26}H_{20}$, F_{inst} 259-260°; dérivé dibromé, $C_{26}H_{20}Br_2$, F_{inst} 214-215°; dérivé monobromé IV*c*, $C_{26}H_{21}Br$, F_{inst} 184-185°. L'isomérisation par les deux méthodes décrites ci-dessus transforme III*c* en diphényl-9.10 dihydro-1.2 anthracène, VII*c*, $C_{26}H_{20}$, F_{inst} 230-231°; dérivé dibromé, $C_{26}H_{20}Br_2$, F_{inst} 185-186°; et l'hydrogénation catalytique de chacun des deux isomères aboutit au diphényl-9.10 tétrahydro-1.2.3.4 anthracène, VIII*c*, $C_{26}H_{22}$, F_{inst} 249-249°,5.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

([1]) J. Jadot et J. Roussel, *Bull. Soc. Roy. Sc. Liège*, 23, 1954, p. 69; *Chem. Abstr.* 49, 1955, p. 8897.

([2]) J. von Braun et O. Bayer, *Ann. Chem.*, 472, 1929, p. 107.

([3]) J. W. Cook, J. D. Loudon et W. F. Williamson, *J. Chem. Soc. London*, 1950, p. 913.

([4]) R. A. Friedel, et M. Orchin, *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, J. Wiley and Sons, New-York, 1951, figure 229.

([5]) *Ibid.*, figure 195.

([6]) M. Tiffeneau, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 27, 1920, p. 787.

([7]) Obtenu ultérieurement par Y. Lepage, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 954.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles*, 10, *rue Vauquelin*, *Paris* V^e^).

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline de la forme hexagonale de* $CaAl_2Si_2O_8$. Note de M. **Yoshio Takéuchi** et Mme **Gabrielle Donnay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Couches doubles de tétraèdres $(Al_{1/2}Si_{1/2})O_4$ opposés par le sommet, entre lesquelles le calcium se loge dans des niches octaédriques ou prismatiques selon que l'empilement est ordonné ou fautif. La symétrie ditrigonale de la couche s'écarte fort de la schématisation hexagonale qu'on observe dans $BaAl_2Si_2O_8$ de haute température.

La structure, résolue par séries de Fourier à deux dimensions, se situe dans le groupe spatial $P\,6_3/mcm$. Dans la maille hexagonale [1] ($a = 5{,}10 \pm 0{,}01$; $c = 14{,}72 \pm 0{,}01$ Å), on trouve les atomes aux positions suivantes : 2 Ca en b (0. 0, 0). 8 (Si, Al) en h(1/3, 2/3, 0,137₅), 4 O_I en c(1/3, 2/3, 1/4) et 12 O_{II} en k(0,370, 0, 0,100). Le silicium et l'aluminium sont en parfait désordre. La structure se compose de couches doubles de tétraèdres, de composition $Al_2Si_2O_8$, entre lesquelles se logent les cations calcium. Elles sont semblables à celles que l'un de nous (Takéuchi) a observées dans la structure de la forme de haute température de $BaAl_2Si_2O_8$, mais déformées de telle façon que leur symétrie passe de hexagonale à trigonale, tandis que les niches cationiques se rapetissent. La comparaison de ces deux structures met en évidence le manque de rigidité des couches anioniques. Les clichés de Weissenberg montrent des traînées diffuses qui témoignent de fautes dans l'empilement des couches : dans la structure fautive, la coordinence du calcium prend la configuration d'un prisme trigonal, alors qu'elle est octaédrique dans la structure ordonnée. Dans chaque cas, la distance Ca — O est de $2{,}39 \pm 0{,}02$ Å. Autres distances : (Si, Al) — $O_I = 1{,}66 \pm 0{,}02$ Å ; (Si, Al) — $O_{II} = 1{,}71 \pm 0{,}03$ Å ; O_I—$O_{II} = 2{,}74 \pm 0{,}02$ Å ; O_{II}—$O_{II} = 2{,}80 \pm 0{,}03$ Å. L'angle (Si, Al)—O_I—(Si, Al) est égal à 180°. Des 151 réflexions permises non équivalentes que contient la sphère CuKα, 49 sont d'intensité nulle (extinctions dues à la structure) ; pour ces 151 réflexions, $R = 0{,}138$.

(1) G. Donnay, *Acta Crystallographica*, 5, 1952, p. 153.

Institut Minéralogique, Université de Tokyo, Hongo, Tokyo (Japon) et Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington (États-Unis).

GÉOLOGIE. — *Tectonique de la partie orientale de la zone de Lucarnis-Naudet (Montagne Noire).* Note de MM. **Emmanuel Bouyx** et **Michel Colchen**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On peut distinguer avec B. Gèze [1], dans le matériel cambro-ordovicien des monts de Pardailhan (versant Sud-oriental de la Montagne Noire),

trois grandes unités tectoniques qui sont, du Nord au Sud, les plis de Ferrals-Malviès, de Lucarnis-Naudet et de Camplong-Poussarou.

La présente Note, appuyée sur des levés inédits à l'échelle du 1/15 000e, a pour objet de préciser la structure d'une partie du pli de Lucarnis-Naudet et de sa bordure méridionale, complétant ainsi les publications récentes de B. Gèze [1] et de G. Denizot [2]. La région étudiée ici se situe entre la transversale de Riols et celle du col de la Baroulotte, de part et d'autre du grand décrochement de Campels déjà signalé par B. Gèze [1].

1. *Partie orientale du pli de Lucarnis-Naudet.* — Nos observations confirment, en les précisant, celles de G. Denizot et permettent de considérer ce pli comme un anticlinal enraciné et non pas, ainsi que le pense B. Gèze, comme un « faux synclinal » appartenant au flanc inverse d'une « nappe de Pardailhan ». Le dispositif anticlinal montre d'ailleurs de rapides variations latérales [3] et peut même disparaître pour faire place à une structure simple, non plissée, où les différents termes de la série apparaissent en *superposition normale.*

C'est ainsi qu'immédiatement à l'Est et à l'Ouest du décrochement de Campels, le pli s'est complètement estompé, de sorte que la série schisto-carbonatée du Cambrien inférieur (C 2 de B. Gèze), qui en constitue ailleurs le noyau, est ici à peine ondulée et plonge avec un pendage de 20 à 30° *sous* la série schisto-gréseuse du Cambrien moyen et supérieur.

C'est à partir de cette zone calme, où la disposition est incontestablement normale, que l'on voit se dessiner, aussi bien vers l'Est que vers l'Ouest, dans la série schisto-carbonatée, un pli anticlinal qui se déverse rapidement vers le Sud. Vers l'Est, à la hauteur de la Salle, il a déjà évolué en un pli couché dont la charnière est parfaitement dessinée dans les dolomies sombres de base, tandis que les alternances schisto-dolomitiques du flanc sud ont à peu près complètement disparu par étirement. Plus à l'Est encore, par suite d'un abaissement d'axe, le noyau dolomitique du pli cesse d'être visible et l'on voit apparaître, depuis la transversale de Col Fumat jusque vers l'extrémité orientale du Val d'Enfer, le flanc normal, disparu plus à l'Ouest par érosion et poussé ici sur le flanc inverse suivant une surface de cisaillement subhorizontale. Des faits comparables s'observent à l'Ouest du décrochement de Campels, mais l'anticlinal qui, à l'Ouest de Bézis, s'était déversé, puis couché vers le Sud, évolue, encore plus à l'Ouest, en une simple flexure plus ou moins faillée.

2. *Structure de la bande schisto-gréseuse au Sud du pli de Lucarnis-Naudet.* — Cette bande, qui sépare le pli de Lucarnis-Naudet du pli de Camplong-Poussarou, est constituée par les schistes du Cambrien moyen (C 3) et par les grès de Barroubio (C 4) et les alternances gréso-schisteuses (S 1-C 4 et S 1) du Cambrien supérieur et de l'Ordovicien inférieur. Elle présente elle-même un certain nombre de replis importants dont le style, comme celui de l'anticlinal de Lucarnis-Naudet, montre de rapides changements latéraux se traduisant ici, non seulement par des modifications de la forme des accidents, mais aussi par des variations du sens de leur déversement.

Le plus important de ces replis, qui traverse le bois des Albières (à 2,5 km environ au

Sud de la Salle), se présente là comme un *anticlinal normal et symétrique* dont le cœur est constitué par le grès de Barroubio (C 4) et les flancs par les alternances schisto-gréseuses (S 1-C 4), avec des pendages de 30 à 50°. Vers l'Est, le pli ne tarde pas à se déverser vers le Sud. Vers l'Ouest, par contre, et jusqu'au décrochement de Campels, il montre un fort déversement vers le Nord avec, parfois, une rupture à la charnière qui amène le flanc sud à chevaucher le flanc nord sous la forme d'une lame extrusive. A l'Ouest du décrochement de Campels règne seul le déversement au Nord, toujours compliqué d'extrusions des grès de Barroubio au sein de la série gréso-schisteuse.

Une telle variation de la forme et du sens de déversement d'un seul et même pli se retrouve en des endroits variés de la région étudiée. Si l'on considère, par exemple, la bande située entre l'anticlinal de Lucarnis-Naudet et celui du bois des Albières, celle-ci se présente, suivant la transversale de La Salle, comme une voûte anticlinale à grand rayon de courbure, à peine affectée de quelques ondulations mineures. Le pli reste tel vers l'Ouest, au Nord du ruisseau de la Mausse et, vers l'Est, jusqu'à environ 1 km de la Salle. Plus à l'Est, au ruisseau des Escagnès, l'anticlinal se pince brusquement et se couche vers le Nord.

Plus à l'Est encore, il se déverse vers le Sud. A l'Ouest du décrochement de Campels, les petits replis qui accidentaient la voûte anticlinale à hauteur de la Salle s'accentuent, se brisent le plus souvent, favorisant ainsi l'extrusion de lames de grès de Barroubio, déversées vers le Nord, au milieu du S 1-C 4.

Il est à noter que ces déversements variables des accidents peuvent se traduire sur une même coupe (par exemple, celle qui passe au ruisseau des Escagnès) par la juxtaposition d'un synclinal « en blague à tabac » et d'un anticlinal « en éventail » qu'une étude sommaire et trop locale pourrait faire confondre respectivement avec une « fenêtre tectonique » et un « faux synclinal », conduisant ainsi à renverser complètement une série que l'étude détaillée de l'ensemble de la région oblige, au contraire, à considérer comme normale.

(1) *Mém. Soc. géol. Fr.*, 29, n° 62, 1949.

(2) *Naturalia Monspeliensia*, Mém. n° 4, 1956.

(3) Phénomène déjà signalé à l'Ouest de Coulouma, au Sud de l'unité de Camplong-Poussarou. P. Hupé, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3481.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Rôle de l'écoulement subsuperficiel dans l'alimentation de certains cours d'eau.* Note de MM. **Michel Rochefort** et **Jean Tricart**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les hydrologues confondent habituellement avec le ruissellement proprement dit un écoulement souterrain à faible profondeur, s'effectuant dans la masse des sols ou à la base. En fait, cet *écoulement subsuperficiel* est bien différent du ruissellement, tant au point de vue hydrologique qu'au point de vue géomorphologique.

En hydrologie on attribue au ruissellement les pointes de débit immédiatement consécutives à une averse, ou à une période pluvieuse. On est

ainsi amené à lui prêter un rôle important dans des régions humides à couverture végétale dense, comme les forêts intertropicales ou tempérées océaniques. Les courbes de débit des cours d'eau de ces régions montrent effectivement souvent des pointes plus ou moins accusées qui se produisent de 10 à 50 h après le début de l'averse sur les petits cours d'eau. Or, des observations effectuées pendant ces averses ne montrent aucun ruissellement effectif à la surface du sol. Il y a donc contradiction entre les faits géomorphologiques et l'interprétation traditionnelle des données hydrologiques.

C'est que les modes d'alimentation des cours d'eau dans les régions à dense couverture végétale sont plus variés que ce qu'admet l'opposition traditionnelle entre le ruissellement et les apports phréatiques. Lors des averses, une grande partie de l'eau qui s'infiltre dans le sol n'alimente pas la nappe phréatique, car elle se trouve partiellement arrêtée en profondeur par des horizons moins perméables qu'elle suit le long des pentes. Elle réapparaît ensuite au pied des versants, sur des replats ou au contact de deux types de sols différents (généralement commandés par la lithologie) sous la forme de suintements diffus qui commencent de couler quelques heures après le début d'une averse suffisamment intense ou tombant après une période pluvieuse. Ils peuvent fonctionner jusqu'à plusieurs jours consécutifs et tarissent ensuite. Leur abondance et leur régime dépendent naturellement de l'occurence des averses, mais aussi, pour une part très importante, des propriétés mécaniques des sols. Par exemple, en milieu tempéré, sur des granites et des gneiss, seule une faible part de l'eau infiltrée poursuit son chemin en profondeur en utilisant diaclases et joints. La majeure partie suit le contact entre le sol, plus poreux, et la roche saine, à 0,5-2 m de profondeur. Des phénomènes analogues s'observent dans les argiles et les marnes, aussi bien, cette fois, sous climat tempéré qu'intertropical. En effet, dans le sol proprement dit, les agrégats donnent une porosité, et, partant, une perméabilité bien supérieure à celle de la roche saine. Mais c'est dans les latosols de la zone intertropicale humide que le phénomène revêt la plus grande ampleur. On peut y distinguer une circulation profonde, à 100-120 m en dessus de la surface du sol, qui emprunte les diaclases élargies par l'altération chimique de la partie supérieure des roches cristallines. Comme l'ont montré V. Leinz et A. M. Vieira de Castello ([1]), elle constitue l'une des principales ressources hydrogéologiques de la ville de Sao-Paulo (Brésil). Son rôle dans l'alimentation des cours d'eau est exactement comparable à celui des nappes phréatiques ordinaires : cette eau est stockée à l'abri de l'évaporation et de l'absorption par les racines. C'est ce qui explique que les étiages des rivières intertropicales coulant dans des bassins à latosols profonds, comme le Paraiba do Sul (Brésil), soient plus soutenus que ceux de rivières subtropicales situées apparemment dans des conditions climatiques plus favorables, comme le Rio Taquari (Rio Grande do Sul, Brésil). En fin de compte, ces étiages soutenus donnent un coefficient d'écoulement supérieur au Paraiba, malgré une pluviosité moyenne plus faible et l'existence d'une saison sèche accusée d'hiver qui n'affecte pas le Rio Taquari.

Mais il s'ajoute à cette circulation profonde une circulation subsuperficielle qui s'effectue au contact des roches cristallines pourries, à texture conservée, et du sol proprement dit, argilo-sableux, qui les surmonte. Cet horizon de discontinuité se trouve dans le bassin du Paraiba et aux environs de Rio de Janeiro et de Salvador, à une profondeur de 5 à 20 m. Cette profondeur croît généralement vers le bas des versants, du fait de l'accumulation du matériel brassé par le colluvionnement et la reptation. L'épaisseur du sol proprement dit permet la constitution de réserves d'eau souterraines à faible profondeur relativement

importantes. Lors d'une averse ne se produisant pas après une période sèche trop accusée, l'eau qui s'infiltre alimente en grande partie cet écoulement subsuperficiel qui réapparaît sous la forme de suintements diffus au pied des versants. Des quantités d'eau assez importantes peuvent être stockées ainsi, pendant quelques jours, voire même deux semaines. La pointe de débit correspondant à l'averse se trouve atténuée, parfois même remplacée par un simple ressaut dissymétrique dans la courbe des débits. Lorsque l'averse est terminée, les suintements évacuent lentement l'eau infiltrée jusqu'à épuisement de ce stock subsuperficiel. Le débit d'étiage est alors fourni uniquement par les eaux profondes. Après une période sèche accusée, il faut que le stock subsuperficiel se reconstitue pour que les suintements de pied de versant reprennent. Une averse considérable peut ainsi être entièrement absorbée par ce mécanisme. C'est ce qui explique que les premières averses d'hivernage, même violentes (comme celles de septembre dans le Paraiba), n'apparaissent pas dans la courbe des débits. Lorsque le sol est suffisamment épais et poreux, il peut absorber de très fortes pluies sans que se produise de ruissellement véritable. Par contre, un abondant suintement de pied de versant se produit avec une faible latence, ce qui donne une pointe de débit accusée que les hydrologues prennent pour le résultat du ruissellement, bien qu'en fait l'écoulement à l'air libre sur les versants ait été des plus réduits, voire complètement nul. Un tel mécanisme peut se produire également dans la zone tempérée en dehors des périodes de gel. Nous l'avons observé dans les Vosges, sur la Bruche et la Fecht au cours de la grande crue de janvier 1955. Près de Munster, des pentes de 20-25° sur gneiss n'ont montré aucune trace de ruissellement, dans des vignes. Mais le pied du versant était jalonné par toute une série de sourcins dont certains ont provoqué la formation de petites niches de décollement ([2]).

Il importe donc de distinguer soigneusement le ruissellement vrai, à l'air libre, et l'écoulement subsuperficiel, légèrement retardé par rapport à lui, constitué par le refus de l'absorption phréatique, sensiblement moins brutal. Cette distinction aide à expliquer la dissymétrie des pointes de crues des cours d'eau : l'allure concave, voire même la brisure de la courbe qui caractérise la décrue, lui est due en grande partie. Cette infiltration et ce cheminement à faible profondeur permettent le lessivage des horizons supérieurs du sol et l'évacuation vers les cours d'eau des produits en résultant. On s'explique ainsi que l'horizon B ne contient que très rarement la totalité des éléments dissous dans l'horizon A sus-jacent. C'est par l'intermédiaire de ce processus qu'il est possible de se représenter le mécanisme désigné par les pédologues sous le nom, fort discutable de « lessivage oblique ». Le ruissellement décape le sol et y incise des ravines qui assurent progressivement un drainage de plus en plus complet et rapide des eaux qui tombent à sa surface. Au contraire, l'écoulement subsuperficiel sature, lorsqu'il est assez abondant, les surfaces de discontinuité entre le sol et la roche-mère ou les divers horizons des sols épais. Certaines argiles ou limons, le long de ces surfaces, peuvent alors franchir la limite de liquidité et solifluer. Lorsque le processus est moins violent, il provoque une reptation. Ces diverses formes de solifluxion fonctionnent, parfois de manière catastrophique, lors des crues, comme ce fut le cas dans le Paraiba en 1948. Elles attestent que l'eau des averses n'a pas ruisselé, mais s'est infiltrée : solifluxion et ruissellement sont des phénomènes

antinomiques. Le premier exige une infiltration à travers le sol, le second un écoulement à sa surface.

(1) V. Leinz et A. M. Vieira de Carvalho, *Bol. Fac. Fil. Univ. S. Paulo*, n° 205, 1957, 61 pages, 3 cartes hors texte.

(2) Pour plus de détails, *voir* A. Buirel et S. Dontenwill, Étude de Géomorphologie dynamique sur les rivières vosgiennes, Fecht et Bruche, *Bull. Section Géogr. Comité Trav. Hist. et Sc.*, 69, 1956, p. 135-184.

(Institut de Géographie de l'Université de Strasbourg.)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *La circulation zonale dans la stratosphère ; répercussion sur le problème de l'ozone atmosphérique.* Note de Mme **Arlette Vassy** et M. **Étienne Vassy**, présentée par M. Charles Maurain.

Les récents résultats concernant la direction moyenne des vents en altitude montrent que la circulation est zonale et non méridienne ; on ne peut donc invoquer un transport d'ozone du Sud au Nord pour expliquer les variations saisonnières et géographiques de l'épaisseur réduite d'ozone. Il faut donc revenir à la théorie photochimique.

En 1941, nous avions donné une explication des variations de l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique au cours de l'année et en fonction de la latitude en faisant intervenir la variation de la constante d'équilibre photochimique (1).

Pour vérifier notre hypothèse, nous avions admis en première approximation qu'il existe entre l'épaisseur moyenne de l'ozone x, l'énergie solaire incidente J et la température moyenne de l'ozone θ une relation de la forme $x = \mathrm{J}.\mathrm{K}(\theta)$. Connaissant pour les différents mois de l'année et pour différentes latitudes x, J et θ nous avions déterminé $\mathrm{K}(\theta)$ par une méthode graphique et trouvé dans l'atmosphère une droite dont la pente était sensiblement la même que celle déduite des expériences de laboratoire à température variable d'Eucken et Patat. Nous avions montré également que si la variation saisonnière de l'épaisseur réduite présentait un maximum au printemps et un minimum en automne au lieu d'être symétrique par rapport au solstice d'été, c'était par suite de l'inertie thermique de la stratosphère, dont nous avions précisé quantitativement la valeur.

Évidemment notre théorie était incomplète ; elle constituait une première approximation et aurait mérité un contrôle plus rigoureux, mais étant donné le peu de résultats dont on disposait à l'époque concernant notamment la distribution verticale de l'ozone en fonction de la latitude, nous n'avions pas les données nécessaires pour l'approfondir davantage.

En 1950, bien que les données expérimentales ne soient guère plus

abondantes, H. U. Dutsch (²) croyait pouvoir affirmer que nous avions « surestimé fortement le rôle de la température » et que notre hypothèse devait être rejetée. Mais son travail dépourvu de bases physiques comportait des affirmations incontrôlables et il ne nous fut pas possible de le discuter. Ayant nié l'existence dans l'atmosphère d'un important phénomène dont l'existence était démontrée en laboratoire, cet auteur fut conduit pour pouvoir expliquer la variation de l'épaisseur réduite de l'ozone en fonction de la latitude et de la saison à imaginer une circulation atmosphérique méridienne dans la stratosphère assurant le transport de l'ozone du Sud au Nord (³). Malheureusement, depuis, quelques autres auteurs ont suivi cette voie et admis, au mois en partie, le rôle d'un transport méridien.

Mais la connaissance directe de la stratosphère a fait ces derniers temps de sérieux progrès et G. Barbé utilisant des ballons munis d'un réflecteur et un radar à poursuite automatique a montré (⁴) qu'entre 20 et 30 km — altitudes entre lesquelles se trouve la concentration maximum de l'ozone — il y avait bien une forte circulation atmosphérique. Toutefois celle-ci a un caractère zonal qui se marque de plus en plus avec les altitudes croissantes et se traduit par des vents d'Est en été, d'Ouest en hiver. Les conclusions de G. Barbé sont en complet accord avec l'ensemble des résultats concernant les vents autour du globe au-dessous et au-dessus de 30 km groupés dans le *Handbook of Geophysics* (⁵). Le transport suivant le méridien invoqué pour rendre compte de la variation de l'épaisseur réduite de l'ozone en fonction de la latitude et de la saison est donc démenti par l'observation.

D'ailleurs dans un récent travail statistique, Adel (⁶) étudiant les variations des différents caractères de l'ozone (épaisseur réduite, absorption dans la bande infrarouge, température de rayonnement) a trouvé une même périodicité de deux semaines et demie pour l'ozone et pour la circulation zonale caractérisée par les vents à 700 mb.

(¹) *Journal de Physique*, VIII, 1951, p. 81.

(²) *Arkiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie*, série A, Band II, 4 Heft, 1950, p. 386.

(³) *Scientific Proceeding of the International Association of Meteorology*, Rome, 1954, p. 217.

(⁴) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2025.

(⁵) *Geophysics Research Directorate*, *Air Force Cambridge Research Center*, *U. S. Air Force*, 1957, chap. V.

(⁶) A. ADEL et E. S. EPSTEIN, *Scientific Report HA* 8, Arizona State College, 1956.

PALÉONTOLOGIE. — *Les œufs de Dinosaures et la datation des brèches de Sainte-Victoire.* Note de MM. **Adrien Billerey**, **Raymond Dughi** et **François Sirugue**, présentée par M. Roger Heim.

Les imposantes masses de brèches situées immédiatement au Sud de Sainte-Victoire à l'état de faciès littoraux dans les couches supérieures de la bordure Nord du bassin fluvio-lacustre d'Aix-en-Provence sont des formations successives de piedmont localement substituées aux sédiments propres au bassin; elles proviennent de l'éboulement de calcaires jurassiques ou crétacés broyés sous faible charge, lors de spasmes tectoniques, au niveau de la charnière de l'anticlinal déversé vers le Sud qui est le trait dominant de la montagne ([1]). Leur appartenance à des âges différents n'a pas été comprise d'un seul coup. Matheron et de Grossouvre les plaçaient dans le Vitrollien, entre le calcaire de Rognac et le calcaire de Saint-Marc. La feuille 235 de la carte géologique au 1/80 000e les étend du Montien (= Vitrollien) au Londinien inclus, bien que, dès 1880, Collot ait su discerner, en dehors des grandes masses de Roques-Hautes et du Tholonet, des brèches lutétiennes près d'Aix et des brèches antérieures au calcaire de Rognac dans ses « brèches de Saint-Antonin ». Ce sont ces dernières que Corroy synchronise avec la brèche des Cadeneaux, qui est une conséquence de la phase tectonique reconnue par Denizot entre le Fuvélien et le Bégudo-Rognacien ([2]). Mais une indétermination subsiste (des brèches isolées ou fracturées n'ont plus de rapports étroits avec les sédiments fluvio-lacustres), et d'autre part la présence d'œufs de Dinosaures et de Gastropodes crétacés dans les terrains du Montien de la carte inférieure au poudingue de la Galante rend nécessaire le rangement de ces terrains et de leurs équivalents dans le Crétacé supérieur, au sommet d'un Bégudo-Rognacien *sensu lato* ([3]). Aussi est-il précieux d'avoir un nouveau moyen de distinction et de datation : *des restes d'œufs de Dinosaures se rencontrent d'une manière constante dans les diverses brèches du Bégudo-Rognacien* s. l., *à l'exclusion des autres brèches.*

Toutes les masses de brèches sont divisées en bancs nombreux d'épaisseur variable par des passées plus minces où le ciment de liaison se montre plus abondant, plus rouge, et chargé de minéraux de métamorphisme étrangers à la montagne : le spasme tectonique responsable de la masse se compose d'une série de saccades dont chacune a provoqué une subsidence du bassin avec submersion des éboulis littoraux et une surrection de la chaîne ayant entraîné sans retard la chute de nouveaux éboulis. Comme le prouvent les intercalations de brèche dans les sédiments du bassin, on ne peut soutenir que toutes brèches sont le « matériel de démantellement de la chaîne après les premiers mouvements d'édification du

Maestrichtien ». Dans les brèches du Bégudo-Rognacien *s. l.*, les œufs de Dinosaures s'observent à la limite inférieure des passées rouges, tandis que des fragments de coquilles occupent une certaine hauteur. A l'évidence, ces œufs, pondus sur les éboulis, ont été noyés sous des limons de crue charriant eux-mêmes des débris de coquilles, puis recouverts par d'autres éboulis ([3]). De nos observations effectuées en parcourant d'Est en Ouest les différents secteurs de la chaîne (20 km), nous retiendrons ici les points essentiels.

Il n'y a pas de brèche dans les couches fluvio-lacustres de Puyloubier à Genty, sinon une mince brèche intracampanienne.

Le contact avec le Valanginien de la montagne des couches du Cengle retroussées le long de la haute chaîne se fait par une masse de brèche presque continue, d'une puissance maxima de 200 m, s'élevant à 650-700 m, et qui contient des débris d'œufs de Dinosaures; c'est le témoin de la phase tectonique qui a débuté après le Fuvélien et s'est poursuivie dans la base du Bégudo-Rognacien *s. l.* jusque dans les marnes rouges et grès à Reptiles du Rognacien inférieur. On ne doit la confondre, ni avec une bande de brèche intercalée dans les marnes rouges entre le calcaire de Rognac et le poudingue de la Galante, ni surtout, comme on l'a fait, avec l'importante alternance de brèches et de marnes ayant jusqu'à 100 m de puissance, qui, de la côte 390 au Sud-Est de Genty aux « dentelles » du Trou, est intercalée dans les récurrences argileuses du Thanétien, au-dessus du calcaire de Saint-Marc.

Le Bégudo-Rognacien *s. l.* de Roques-Hautes sus-jacent au calcaire de Rognac de la cassure anticlinale qui va de la façade Ouest de la haute chaîne au Tholonet offre de puissantes masses de brèche où abondent les œufs de Dinosaures. Ce sont la Crête du Marbre, intercalée dans les marnes rosâtres, et à l'Est comme à l'Ouest des piedmonts synchroniques des strates supérieures aux marnes rosâtres. Vers l'Ouest, le passage latéral des marnes rouges et des grès à l'un de ces piedmonts est très évident : il se fait par une alternance de brèches et de marnes dont les lits vont mourir, aux Grands Creux, dans une gigantesque masse de brèche accolée aux calcaires séquaniens verticaux, arasée par la mer tortonienne, épaisse de 90 m au-dessus de la partie inférieure des marnes rosâtres, longue de 1 200 m, et qui s'étale sur une largeur de 500 m jusqu'au décrochement de Doudon. A l'Est, sous les Costes Chaudes, les brèches bégudo-rognaciennes sont surmontées, parfois sans solution de continuité, par d'autres masses de brèches dépourvues d'œufs de Dinosaures, parmi lesquelles la plus épaisse de celles qui ont été conservées est le Bau Roux (90 m), sorte de grand palier au-dessous des brèches bégudo-rognaciennes de la façade Ouest de la haute chaîne. Les brèches et les alternances de marnes et de brèches du Sud de la cassure anticlinale ne peuvent être assimilées à toutes les brèches du Nord de la cassure : elles ne contiennent pas d'œufs de Dinosaures et répondent seulement aux brèches supérieures de Roques-Hautes. Au-delà de failles longitudinales, elles s'achèvent, à l'Ouest du Cengle et à l'Est du Grand Cabri, dans les marnes rouges du Montien et du Thanétien, ainsi que dans le calcaire de Saint-Marc qui domine Beaurecueil. On ne saurait non plus les identifier aux brèches éocènes du Sud de la haute chaîne localisées dans les récurrences argileuses du Thanétien.

Les célèbres brèches du Tholonet occupent une sorte de parallélogramme effondré et décroché à l'Est et à l'Ouest, au Sud duquel vient se terminer la cassure anticlinale. Elles comprennent deux masses visibles; l'une très massive, fortement redressée vers le Nord et inclinée vers l'Ouest; l'autre, formée d'une alternance de marnes et de brèches, reposant en fond de bateau sur la première. Ces deux masses, préservées par effondrement, ne présentent aucune trace d'œufs de Dinosaures. Par comparaison avec les brèches précédentes, on doit les considérer comme montiennes et thanétiennes.

Du Tholonet à Aix, le long du heurt entre l'Éocène du Montaiguet et la chaîne arasée par la mer miocène, diverses brèches peu importantes et sans fossiles s'élèvent jusqu'au Lutétien supérieur dans les environs de la ville.

Réserve étant faite sur la généralité de la phase bégudienne, il apparaît en conclusion que l'histoire tectonique de la montagne Sainte-Victoire ne se réduit pas à cette phase et à la phase majeure post-lutétienne. Entrecoupées de repos, *des phases intermédiaires se sont succédées qui n'ont pas intéressé à la fois tous les secteurs de la chaîne.* Parmi ces dernières, la plus remarquable est celle qui commence un peu au-dessus du calcaire de Rognac et se poursuit activement dans le sommet du Bégudo-Rognacien *s. l.*, dans le Montien et dans le Thanétien. Postérieure au Danien des auteurs (Rognacien *s. str.*), *elle est un répondant de la révolution laramienne,* et c'est au cours de ses premières manifestations que les Dinosaures se sont définitivement éteints (4).

(1) Nous faisons abstraction des brèches récentes. Pour l'état des connaissances sur la structure de Sainte-Victoire, *voir* L. Collot, *Description géologique des environs d'Aix-en-Provence*, Montpellier, 1880; G. Corroy et G. Denizot, *La Provence occidentale*, Paris, 1943; G. Corroy, *Congrès géol. intern.*, XIXe sess., sect. XIII, fasc. XIV, Alger, 1954, p. 387, et *Bull. carte géol. Fr.*, 45, no 251, 1957; Plan directeur au 1/20 000e, Aix, nos 2, 3, 4.

(2) *Voir* G. Corroy, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, no 7, 1946, p. 128.

(3) *Voir* R. Dughi et F. Sirugue, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 707 et 907; 246, 1958, p. 2271 et 2386; *Congrès Sociétés Savantes*, Aix-en-Provence, avril 1958; G. Corroy, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, no 13, 1957, p. 286.

(4) *Cf.* J. Piveteau, *Traité de Paléontologie*, V, Paris, 1955, p. 944.

(*Musée d'Histoire naturelle, Aix-en-Provence.*)

CYTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique des coupes ultra-fines de la levure.* Note de M. **Yoshio Yotsuyanagi**, présentée par M. Roger Gautheret.

Quelques modifications apportées aux techniques usuelles de fixation et d'inclusion permettent de voir les détails structuraux de la levure. Ses organites cellulaires sont semblables à ceux des organismes supérieurs. Pour le moment, on ne peut pas déceler une différence entre la structure mitochondriale des souches normales et des mutants à déficience respiratoire.

L'étude au microscope électronique de la levure n'a donné pendant longtemps que des résultats décevants. En effet, on ne trouve dans la bibliographie qu'une seule publication qui concerne l'ensemble des structures cellulaires de cet organisme (1). Quelques autres publications donnent des renseignements fragmentaires sur le noyau (2) et sur les mitochon-

dries ([3]), mais les images sont assez altérées. La levure restait ainsi un des matériels difficiles à étudier au moyen des coupes ultra-fines.

Après des essais infructueux de l'application des techniques habituelles de fixation et d'inclusion, nous nous sommes demandé si ces échecs n'étaient pas dus à la présence de substances très osmiophiles réparties de façon uniforme et à densité excessive dans le cytoplasme de cet organisme. Il nous a paru possible d'interpréter les causes des échecs comme suit : 1° Des substances osmiophiles empêchent le fixateur d'atteindre tous les éléments figurés. Il en résulte une mauvaise fixation; 2° Si les organites cellulaires sont fixés, les images de ceux-ci sont masquées par une masse dense résultant de la coagulation, par l'acide osmique, de ces substances; 3° L'abondance de celles-ci ne laisse pas libre l'espace interstructural du cytoplasme, qui doit s'imprégner par la matière d'inclusion, d'où la difficulté à réussir des coupes ultra-fines.

Nous avons donc orienté les essais techniques dans les trois voies suivantes : 1° Faire varier les conditions de culture de façon à appauvrir le cytoplasme en substances osmiophiles; 2° Enlever ces substances par digestion enzymatique; 3° Chercher un fixateur ayant moins d'affinité pour ces substances.

Au cours des essais préliminaires, nous avons trouvé que le cytoplasme de la levure est bourré de particules ribonucléiques (grains de Palade, *fig.* 3), fait qui explique bien la très forte basophilie du cytoplasme de cet organisme ([4]). On pouvait donc penser que c'est l'acide ribonucléique qui constitue la partie essentielle des substances osmiophiles en question et modifier en conséquence les techniques de préparation des coupes ultra-fines. Les procédés utilisés sont comme suit.

La levure est cultivée, soit dans les mêmes conditions que dans notre travail précédent ([5]), soit, pour le matériel dont l'acide ribonucléique est difficile à enlever, dans un milieu ne contenant pas de phosphore (milieu synthétique G de Galzy et Slonimski ([6]) dont on omet les phosphates), afin d'appauvrir le cytoplasme en cette substance ([4]).

Le matériel est fixé d'abord au formol neutre à 10 % pendant 1 à 2 h et subit ensuite, pendant 2 à 5 h à 37° C, un traitement par la ribonucléase aux concentrations de 0,1 à 0,5 mg/ml. Une post-fixation à l'acide osmique à 2 % dans le tampon-véronal pH 7,3 y succède pendant 1 à 2 h.

La méthode de Luft au permanganate ([7]) donne également des résultats intéressants. Dans ce cas, on fixe le matériel au permanganate de potassium à 0,6 % dans le tampon-véronal pH 7,3 pendant 30 mn, sans traitement enzymatique.

La déshydratation et l'inclusion dans un mélange pré-polymérisé de neuf volumes de méthacrylate de butyle et d'un volume de méthacrylate de méthyle sont effectuées de la façon habituelle. La polymérisation est pratiquée à la température du laboratoire pendant 2 à 3 jours. L'emploi du méthacrylate pré-polymérisé et la polymérisation à température basse diminuent considérablement le risque d'éclatement des cellules. La coupe ultra-fine des blocs préparés d'après ces procédés est aussi facile que celle des matériels courants.

Voici les détails structuraux de la levure qui sont révélés par ces techniques.

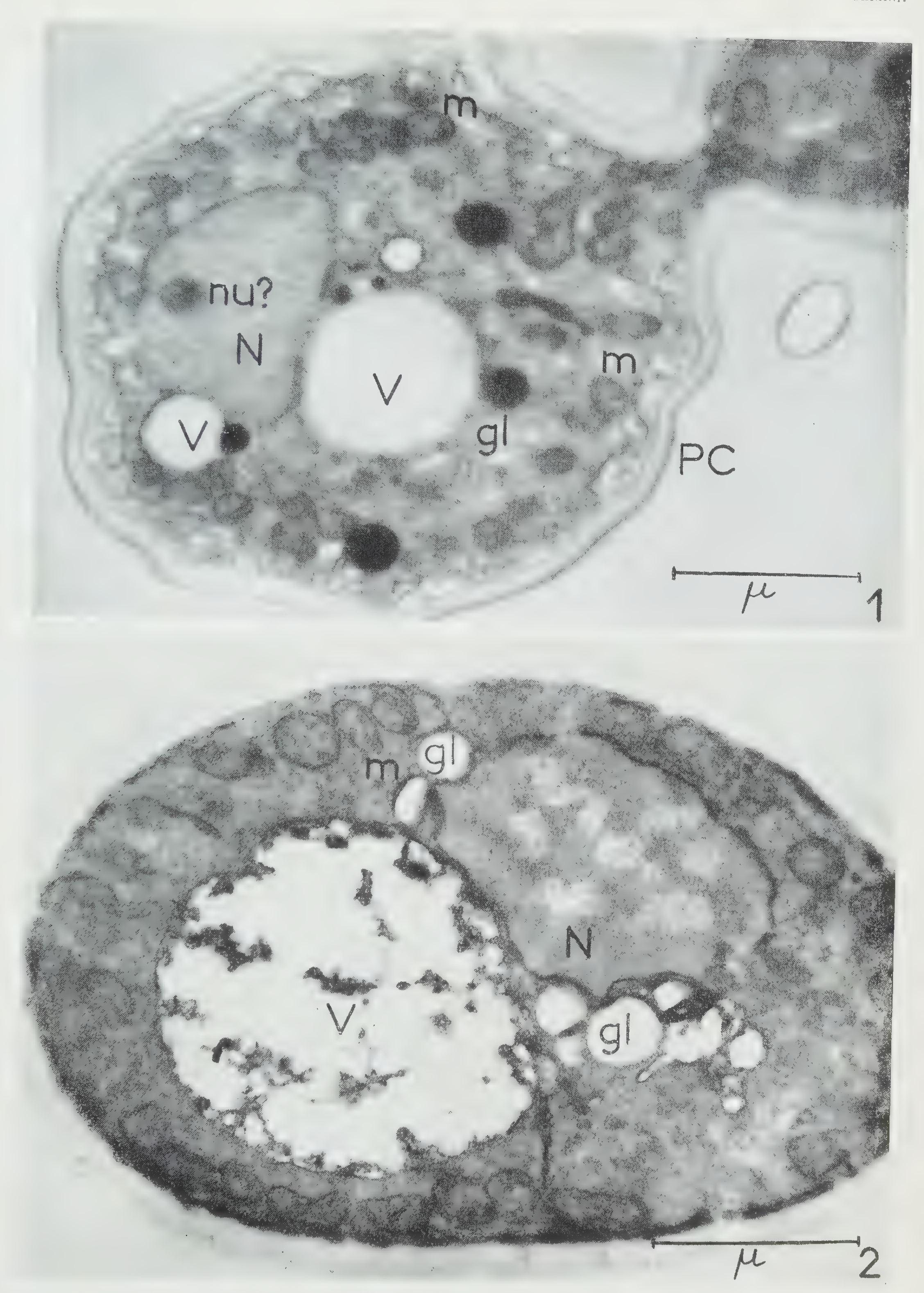
La cellule présente une paroi assez épaisse (*fig.* 1, 7, PC). Le protoplaste semble être recouvert d'une membrane (*fig.* 7, MC). L'aspect crénelé et la présence de petites vésicules à la surface du protoplaste, tels qu'on les voit dans les figures 1 à 6 sont vraisemblablement des artefacts. Le noyau au repos (*fig.* 4, N) est limité par une double membrane caractéristique (indiquée par des flèches) et contient une tache sombre semblable au nucléole (*fig.* 1, 4, nu ?). Ces images du noyau et de la vacuole centrale ne laissent pas de doute quant à la nature de ces structures [*cf.* ([8])]. D'autre part, la signification de la structure réticulée du noyau fixé au permanganate (*fig.* 2) devra être éclaircie par des études ultérieures. Les mitochondries (*m*) de la levure sont caractérisées par la structure bien connue de ces organites : double membrane extérieure (*fig.* 4, *voir* flèche pointillée) et des crêtes à l'intérieur (*fig.* 4, 5, 6, 7). Elles semblent être identiques à celles que nous avons décrites précédemment ([5]), ([9]). Les images électroniques donnent un nouvel appui à l'identification de ces organites dans la levure, problème si discuté. Les globules réfringents (*gl*), qui étaient considérés comme mitochondries par divers auteurs et auxquels nous avons attribué une nature lipidique, se présentent, dans les images électroniques obtenues après fixation osmique, comme des globules fort osmiophiles dépourvus de structure interne (*fig.* 1, 5) et semblent justifier nos arguments. La fixation au permanganate ne conserve pas le contenu de cette structure et celle-ci donne l'image de vésicules vides (*fig.* 2).

Nous avons déjà montré qu'on peut déceler, par les techniques cytologiques ordinaires, des structures semblables aux mitochondries dans les mutants à déficience respiratoire de la levure ([9]). La microscopie électronique donne des images encore plus convaincantes (*fig.* 7). Il semble que la structure mitochondriale des mutants ne diffère pas essentiellement de celle des souches normales. Il s'agit donc de structures qui paraissent être morphologiquement identiques aux mitochondries, mais qui n'exercent pas la fonction respiratoire, parce que les mutants sont dépourvus d'une série d'enzymes du chaînon terminal de la respiration ([10]). On peut se demander cependant si une technique encore améliorée ne révèlera pas une différence entre la structure mitochondriale des levures normales et des mutants à déficience respiratoire.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1 à 6. — *Saccharomyces cerevisiæ*, souche tétraploïde IF 5.

Fig. 7. — *S. cerevisiæ*, souche diploïde Yeast Foam A, mutant à déficience respiratoire.


m
nu?
N
V
m
gl
V
PC
μ
1
gl
m
N
V
gl
μ
2

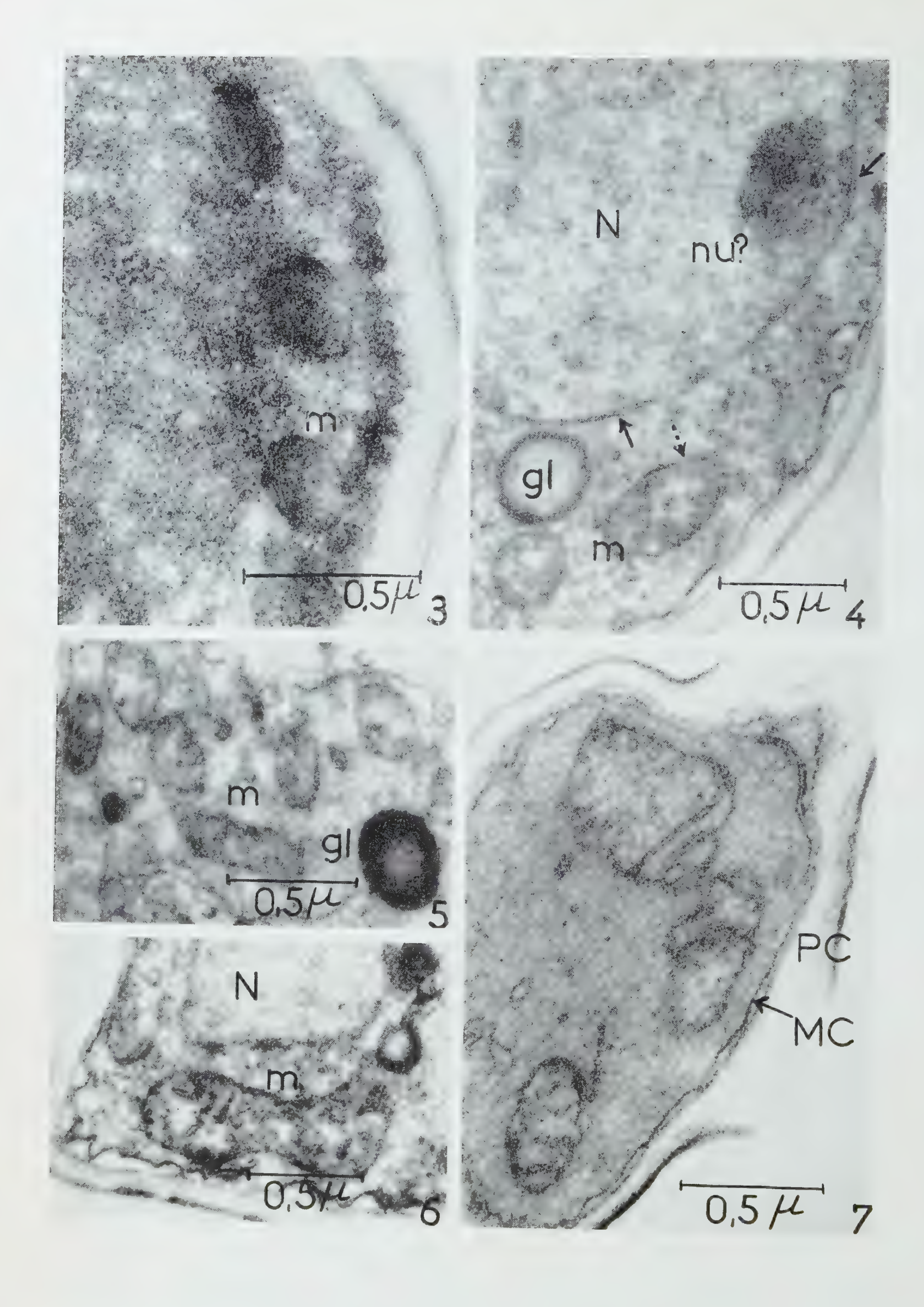

m
0,5μ
3
N
nu?
gl
m
0,5μ
4
m
gl
0,5μ
5
N
m
0,5μ
6
PC
MC
0,5μ
7

Fig. 1. — Cellule en bourgeonnement. PC : paroi cellulaire; N : noyau; nu : structure nucléolaire?; V : vacuoles; m : mitochondries; gl : globules lipidiques. Fixation formol-ribonucléase-acide cosmique. (× 30 000.)

Fig. 2. — Cellule fixée au permanganate de potassium. (× 33 000.)

Fig. 3. — Portion d'une cellule. Remarquer l'abondance des grains de Palade qui sont dispersés de façon désordonnée dans le cytoplasme. La coupe a été préparée selon la technique préconisée par Agar et Douglas (1) : culture dans le milieu de pré-sporulation de Lindegren (8), fixation à l'acide osmique, sans traitement enzymatique. (× 61 000.)

Fig. 4. — Portion du noyau (N). Double membrane nucléaire (→). Double membrane extérieure (--→) d'une mitochondrie (m). Fixation formol-ribonucléase-acide osmique. (× 43 000.)

Fig. 5 et 6. — Mitochondries d'une souche normale. Fixation formol-ribonucléase-acide osmique. (Fig. 5, × 45 000; Fig. 6, × 39 000.)

Fig. 7. — Mitochondries d'un mutant à déficience respiratoire. MC : membrane cytoplasmique recouvrant le protoplaste. Fixation formol-ribonucléase-acide osmique. (× 48 000.)

(1) H. D. Agar et H. C. Douglas, *J. Bacteriol.*, 73, 1957, p. 365.

(2) T. Hashimoto, S. F. Conti et H. B. Naylor, *Nature*, 182, 1958, p. 454.

(3) H. Hagedorn, *Naturwissenschaften*, 44, 1957, p. 641.

(4) R. Jeener et J. Brachet, *Enzymologia*, 11, 1943, p. 222.

(5) B. Ephrussi, P. P. Slonimski, Y. Yotsuyanagi et J. Tavlitzki, *C. R. Lab. Carlsberg Sér. physiol.*, 26, 1956, p. 87.

(6) P. Galzy et P. P. Slonimski, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2423.

(7) J. H. Luft, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 2, 1956, p. 799.

(8) C. C. Lindegren, *The Yeast Cell*, Educational Publishers Inc., Saint-Louis, 1949.

(9) Y. Yotsuyanagi, *Nature*, 176, 1955, p. 1207.

(10) P. P. Slonimski, *Formation des enzymes respiratoires chez la levure*, Masson, Paris, 1953.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C.N.R.S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise,
et Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les rapports entre le spectre d'absorption et l'intensité photosynthétique de* Rhodosorus marinus *Geitler.* (*Rhodophycée*). Note de M. **Georges Giraud**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude des spectres d'absorption de *Rhodosorus marinus* permet de déterminer la répartition de l'énergie absorbée par les pigments. La mesure de l'intensité photosynthétique, en présence de différentes radiations, montre que la chlorophylle *a* et les phycobilines utilisent l'énergie lumineuse d'une manière sensiblement aussi efficace.

La répartition de l'absorption de la lumière entre les pigments de *Rhodosorus marinus* Geitler., Rhodophycée cultivée sur milieu artificiel (1), étudiée parallèlement à l'utilisation des différentes radiations du spectre, permet de comparer le rôle des phycobilines, de la chlorophylle *a* et des caroténoïdes dans la photosynthèse.

Dutton et Manning (2), Emerson et Lewis (3), Haxo et Blinks (4), Duysens (5), ont montré que l'énergie de la lumière absorbée par les pigments surnuméraires pouvait être utilisée efficacement par les Algues.

Le spectre d'absorption d'une suspension de cellules de *Rhodosorus marinus* montre l'existence de trois zones dont les sommets se placent à 440, 540 et 565, 675 mμ (*fig.* 1).

L'identification de ces régions d'absorption avec celles des différents pigments a été faite après extraction.

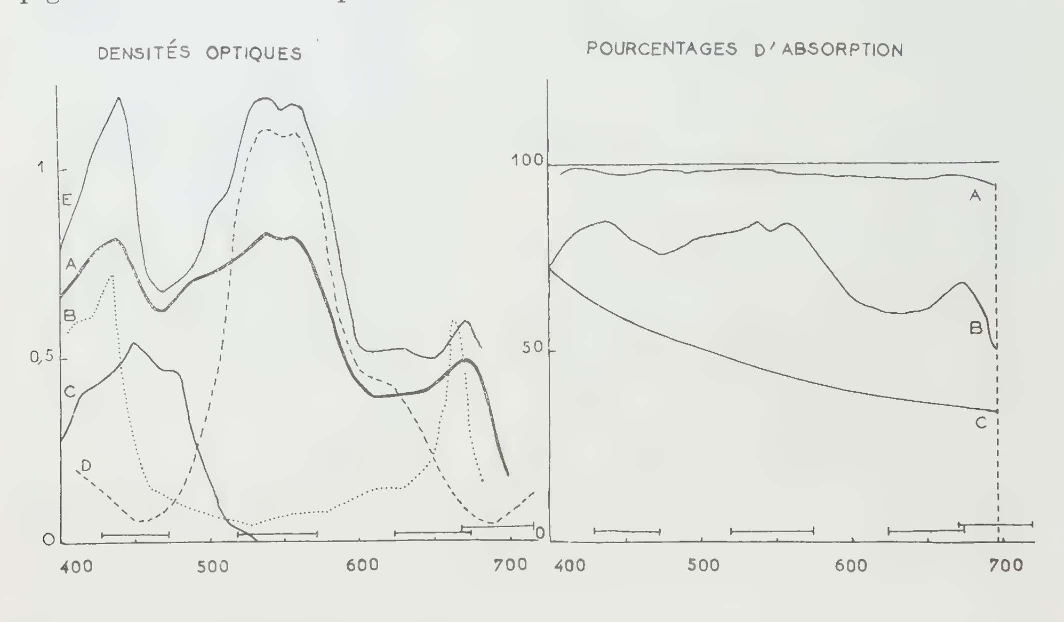


Fig. 1. — A, spectre d'absorption d'une suspension de 1 mg d'algues sèches par millilitre; B, C, spectres des solutions correspondantes de chlorophylle *a* et des caroténoïdes; D, spectre de l'extrait aqueux; E, courbe calculée à partir des extraits. Les zones de transmission des filtres utilisés sont réprésentées par les segments au bas des courbes.

Fig. 2. — A, spectre d'une suspension d'algues de forte densité; B, spectre de la suspension correspondant à la figure 1 A; C, spectre d'une suspension d'algues décolorées; A, B, C, exprimés en pourcentage d'absorption; le trait pointillé marque la limite d'absorption de la chlorophylle dans le rouge. Les zones de transmission des filtres utilisés sont représentées par les segments au bas des courbes.

La fraction aqueuse, obtenue après congélation, permet, bien qu'elle ne soit pas quantitative, d'isoler les phycobilines : phycoérythrine (540, 565 mμ) et phycocyanine (610 mμ) (*fig.* 1).

La chlorophylle *a* et les caroténoïdes sont extraits, après broyage au mortier, avec du méthanol pur, puis avec le mélange acétone 80 %, eau 20 %.

Le dosage de la chlorophylle et des caroténoïdes se fait dans l'acétone à 80 % [Mac Kinney ([6])].

La chlorophylle représente de 0,4 à 0,75 % et les caroténoïdes totaux de 0,03 à 0,16 % du poids de substance sèche.

Le rapport (poids de caroténoïdes) : (poids de chlorophylle) est très constant et égal à 0,4.

La courbe d'absorption des caroténoïdes est obtenue après la saponification de la chlorophylle. La présence de β-carotène et d'une xanthophylle a été vérifiée.

Sur le spectre de la suspension d'algues, les quatre sommets visibles sont donc ceux de la chlorophylle *a* (440, 675) et de la phycoérythrine (540, 565).

La courbe déduite des différents extraits partiels, compte tenu des décalages des sommets, est semblable à celle de la suspension (*fig.* 1).

A partir de ces courbes, on peut établir le pourcentage d'absorption de chaque pigment en fonction de la longueur d'onde et l'utiliser pour interpréter les variations de l'intensité photosynthétique.

Cette dernière est déterminée par la radioactivité acquise par les organismes après fixation de $^{14}CO_2$ offert sous la forme de $^{14}CO_3HNa$, pour des énergies lumineuses incidentes de 4 500, 9 000 et 22 600 erg/cm²/s.

Les expériences sont faites avec 2,3 ml d'algues, dans une cuve à faces latérales transparentes recouvertes de filtres interférentiels Balzers. La lumière transmise s'échelonne sur 45 à 55 mμ. Le milieu est constitué par une solution de chlorure de sodium isotonique de l'eau de mer, tamponné au pH 7,8. Il est agité et maintenu à 20° C.

Les résultats des mesures de radioactivité sont indiqués dans le tableau ci-joint.

Radioactivité totale (en impulsions par minute) par millilitre d'algues.

Filtres.	Radiations transmises.	Énergies lumineuses incidentes (ergs/cm²/s). 4 500.	9 000.	22 600.
Bleu (B)................	430-475	5 500	6 500	27 000
Vert (V)................	520-575	34 000	38 000	125 000
Rouge-orange (RO)......	625-675	35 000	50 000	153 000
Rouge sombre (RS)......	670-725	7 500	18 000	–

On voit que l'intensité photosynthétique est répartie selon les proportions : 0,17 bleu (B); 0,83 vert (V); 1 rouge-orange (RO); 0,25 rouge sombre (RS).

L'énergie incidente est totalement utilisée ou dissipée dans la cuve.

On peut calculer les valeurs de l'énergie réellement absorbée.

On suppose qu'en moyenne chaque cellule absorbe une énergie égale, quelles que soient les radiations incidentes, comme l'indique la courbe de la figure 2, d'une suspension de forte densité.

Un facteur correctif provient de l'absorption de fond (*fig.* 2), mesurée à l'aide d'une suspension d'algues décolorées : 0,55 (B); 0,80 (V); 1 (RO); 0,4 (RS).

En prenant pour unité l'énergie absorbée dans le rouge orange, on

obtient les valeurs suivantes exprimées en einsteins : 0,4 (B); 0,7 (V); 1 (RO); 0,44 (RS).

Pour le vert et le rouge-orange, l'intensité photosynthétique et l'énergie absorbée sont proportionnelles et voisines. La chlorophylle et la phycocyanine d'une part, la phycoérythrine d'autre part, ont une efficacité comparable dans la photosynthèse et le coefficient de conversion est le même dans les deux cas. Pour la chlorophylle *a* seule (rouge sombre), on constate une très appréciable utilisation de l'énergie absorbée.

Dans le bleu, la part qui doit revenir à la chlorophylle ou aux caroténoïdes n'a pu être déterminée.

S'il est difficile d'obtenir des résultats plus précis avec des filtres à zone de transmission aussi large, on constate cependant que les valeurs obtenues par le calcul, pour l'énergie absorbée par les pigments d'une part, et les valeurs obtenues par les mesures directes pour l'intensité photosynthétique d'autre part, varient dans le même sens, indépendamment de la nature des radiations incidentes.

Rhodosorus marinus se rapprocherait plus du type *Porphyra perforata* que du type *Porphyra nereocystis* ou *Delesseria decipiens* (4).

(1) G. Giraud, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3501.
(2) H. J. Dutton et W. M. Manning, *Amer. J. Bot.*, **28**, 1941, p. 516.
(3) R. Emerson et C. M. Lewis, *J. Gen. Physiol.*, **25**, 1942, p. 579.
(4) F. T. Haxo et L. R. Blinks, *J. Gen. Physiol.*, **33**, 1950, p. 389.
(5) L. N. Duysens, *Transfer of Excitation Energy in Photosynthesis. Thèse d'Université*, Utrecht, 1952.
(6) G. Mac Kinney, *J. Biol. Chem.*, **140**, 1941, p. 315.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette*).

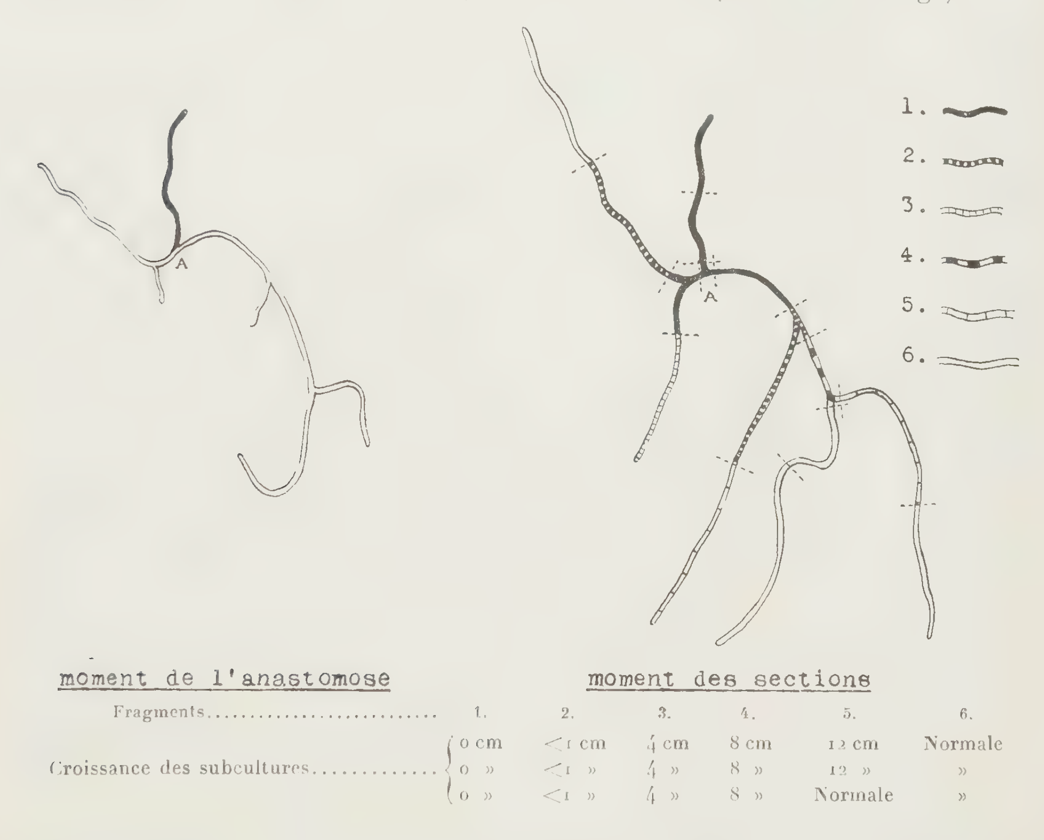
GÉNÉTIQUE. — *La sénescence chez* Podospora *pourrait être due à des particules cytoplasmiques infectantes.* Note de Mlles **Denise Marcou** et **Janine Schecroun** présentée par M. Roger Heim.

L'analyse de deux filaments mycéliens anastomosés, l'un sain, l'autre sénescent, marqués génétiquement, permet de confirmer le déterminisme cytoplasmique de la sénescence et met en évidence son caractère infectant. Des observations suggèrent le caractère particulaire du déterminant de la sénescence dont l'effet serait lié à sa concentration dans le cytoplasme.

Chez l'Ascomycète *Podospora anserina*, la sénescence se traduit par un aspect particulier du mycélium, le ralentissement, puis l'arrêt de la croissance (1). Les résultats de croisements réciproques entre souches jeunes et sénescentes montrent que le caractère sénescent ne se transmet que par

l'élément femelle et ne ségrège pas dans les asques, ce qui conduit à admettre la localisation cytoplasmique de son déterminant ([2]).

C'est pourquoi, il nous a paru intéressant de rechercher l'effet d'échanges cytoplasmiques au niveau d'une anastomose entre deux filaments individuels, l'un sain, l'autre sénescent. Pour cette étude, nous avons utilisé la même technique de micromanipulation que dans le cas des souches *s* et s^{S} du même champignon ([3]). Les deux filaments mycéliens proviennent de deux souches marquées, l'une par les gènes *I* (mycélium incolore, dominant) et + (signe), l'autre par leurs allèles *i* (couleur sauvage) et —.



Fragments...........................	1.	2.	3.	4.	5.	6.
	0 cm	<1 cm	4 cm	8 cm	12 cm	Normale
Croissance des subcultures.............	0 »	<1 »	4 »	8 »	12 »	»
	0 »	<1 »	4 »	8 »	Normale	»

On suit sous le microscope l'anastomose et la croissance de tels filaments (*fig.* 1). Au bout d'un certain temps de contact, les filaments sont coupés en un certain nombre de segments dont les positions sont notées et qui sont mis à croître dans des microgouttes séparées. Chaque microculture est alors partagée en trois fractions qui constituent autant de lignées dont les caractères et la longévité sont étudiés. Deux filaments, provenant des mêmes souches à l'état jeune, sont anastomosés et coupés parallèlement comme contrôle.

Plusieurs expériences de ce type ont conduit aux conclusions suivantes :

a. Les divers fragments conservent les gènes du filament dont ils

proviennent, qu'il s'agisse du filament originellement sain ou du filament originellement sénescent. L'anastomose n'est donc pas suivie de migration nucléaire et les échanges qui se produisent sont uniquement d'ordre cytoplasmique.

b. Les fragments prélevés sur les filaments de contrôle donnent naissance à des cultures jeunes, de longévités identiques aux souches originelles. Les diverses manipulations effectuées ne changent donc pas la longévité des filaments utilisés.

c. Aucun rajeunissement du filament sénescent utilisé n'est décelable. En effet, les fragments prélevés sur celui-ci ne poussent pas ou donnent naissance à des mycéliums visiblement sénescents.

d. Au contraire, le filament sain utilisé est devenu sénescent. En effet, plusieurs de ses fragments ont donné naissance à du mycélium sénescent ou de longévité nettement diminuée. La modification qui conduit à la sénescence est donc cytoplasmique et infectante.

e. L'infection se propage dans le filament à partir du point d'anastomose. Dans plusieurs cas, elle n'en a pas atteint l'extrémité, malgré plusieurs heures de contact, ce qui donne une idée de la vitesse de la propagation. Celle-ci est nettement plus faible que celle du caractère *s* étudié chez le même champignon (*loc. cit.*). Comme dans ce cas, la propagation est plus rapide dans les régions du filament qui se sont allongées ou qui se sont ramifiées rapidement.

f. La longévité des divers fragments est d'autant plus courte qu'ils sont prélevés plus près du point d'anastomose; dans les filaments qui viennent d'être infectés, il existe donc un gradient de sénescence depuis le point d'anastomose jusqu'à l'extrémité de la zone infectée, traduisant le caractère quantitatif du phénomène. Rappelons, à ce propos, que de précédentes observations nous avions pu tirer des conclusions identiques. Dans les cultures la sénescence présente, en effet, un caractère progressif à partir d'une détermination initiale. Cette détermination se produit un certain temps avant que la sénescence visible ne se manifeste comme l'ont montré des expériences de dichotomie effectuées à plusieurs reprises (*loc. cit.*). Rappelons également que dans un périthèce sénescent les asques peuvent présenter des degrés variés de sénescence (*loc. cit.*).

g. Les trois subcultures issues du même fragment ont des longévités identiques, lorsque celles-ci sont très courtes; une hétérogénéité peut se manifester lorsque leurs longévités, bien qu'inférieures à la longévité originelle, deviennent relativement grandes (*fig.* 1). Tout se passe comme si les subcultures, issues des fragments les moins infectés, pouvaient ne pas emporter le déterminant de la sénescence. De tels cas suggèrent que celui-ci est en très petite quantité dans ces fragments et qu'il est de nature discontinue.

Cette hypothèse s'accorde avec un certain nombre d'autres observations. Nous rappellerons la possibilité d'obtenir par broyage d'une culture sénescente (qu'elle le soit de naissance ou qu'elle le soit devenue par multiplication végétative) de rares filaments qui donnent naissance à des cultures jeunes ([4]). Nous rappellerons également l'existence de deux sortes de fructifications, sénescentes et non sénescentes, dans les croisements effectués avec une souche femelle sénescente (*loc. cit.*). On peut ajouter qu'une analyse plus poussée des fructifications sénescentes de certains croisements a montré :

— qu'un certain nombre d'entre elles sont constituées d'un mélange d'asques sains et d'asques sénescents;

— que, si, en général, les quatre spores d'un même asque présentent des longévités identiques, il arrive, cependant, qu'on ne trouve, dans un asque, qu'une seule spore qui donne naissance à une souche jeune.

En résumé, on peut rendre compte de l'ensemble de ces faits en supposant que la sénescence résulte d'une modification cytoplasmique de nature particulaire. Les particules responsables se multiplieraient dans le cytoplasme et à partir d'une certaine concentration confèreraient au mycélium l'aspect sénescent. Au-delà de cette concentration, le caractère sénescent s'accentuerait jusqu'à l'arrêt total de la croissance de la culture. Toutes les souches étudiées, quels que soient leur origine géographique et leur génotype, peuvent devenir sénescentes et conservent cette potentialité même après plusieurs rajeunissements successifs. Dans le cadre de cette conception, il faut donc admettre qu'elles possèdent toutes des « préparticules » intégrées au génome.

(1) G. Rizet, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 838.
(2) G. Rizet, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 663.
(3) J. Schecroun, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1268.
(4) D. Marcou, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 661.

PHYTOCHIMIE. — *Les saponosides des graines de Fenugrec*, Trigonella Fœnum Græcum *L.*. Note (*) de Mme **Suzanne Heitz**, présentée par M. Roger Heim.

Les sapogénines des graines de Fenugrec ont été étudiées en 1947 ([1]) par Marker qui les a identifiées à la diosgénine et à la gitogénine.

Le Fenugrec, *Trigonella Fœnum Græcum* L., appartient à la famille des Papillionacées, sous-famille des Légumineuses. Les sapogénines isolées jusqu'à présent des plantes de la famille des Légumineuses sont de nature triterpénique, alors que les sapogénines du Fenugrec sont, par contre, des substances stéroliques.

Les sapogénines existent dans le Fenugrec sous forme de glycosides qui sont encore inconnus. Nous nous sommes donc intéressée à l'étude de ces hétérosides ou saponosides.

Nous avons préparé ces saponosides en utilisant la méthode suivante. Les graines finement broyées ont été dégraissées à l'éther de pétrole puis épuisées par l'alcool méthylique chaud. Par refroidissement, il se précipite un groupe de saponosides insolubles dans l'alcool. Il reste en solution un groupe de saponosides qui ont été purifiés par la méthode de Wall (2) : extraction de leur solution aqueuse à pH 5 par l'alcool butylique, reprise par l'eau et précipitation par l'acétone.

Les saponosides solubles aussi bien que ceux qui sont insolubles dans l'alcool ont été chromatographiés sur papier : chacun de ces deux groupes de substances donne deux spots. Les saponosides solubles dans l'alcool se déplacent sur les chromatogrammes beaucoup plus rapidement que les saponosides insolubles. La chromatographie ascendante sur papier Whatman n° 1 est développée par la phase légère du mélange acétate d'éthyle-eau-acide acétique (3-1, 5-1), les taches sont révélées en rouge par l'aldéhyde paradiméthylaminobenzoïque en milieu acide et oxydant à 100° (paradiméthylaminobenzaldéhyde 0,250 g, alcool 25 ml, acide phosphorique 10 ml, acide perchlorique 4 ml).

Par hydrolyse totale des hétérosides de chacun de ces deux groupes, on obtient les deux mêmes sapogénines : la diosgénine et la gitogénine. Les deux fractions d'hétérosides, possédant les mêmes aglycones, diffèrent alors par leur chaîne osidique. Il existe donc quatre hétérosides dans ces graines bien qu'il n'ait été trouvé que deux génines.

Les glycosides dont la chaîne osidique est longue étant difficilement cristallisables, nous avons pensé utiliser les enzymes hydrolysantes pour obtenir des produits de poids moléculaires moins élevés. En effet nous avons constaté que l'action du suc hépatopancréatique d'escargot sur les saponosides solubles dans l'alcool donne naissance à de nouveaux hétérosides peu solubles dans l'eau, et dont le R_f par chromatographie sur papier, dans les conditions indiquées plus haut, est peu différent de 1.

L'hydrolyse enzymatique a été faite d'après la méthode de Frèrejacque (9) (huit jours à l'étuve à 37°). Le précipité obtenu a été extrait à l'alcool méthylique et la fraction soluble a été chromatographiée sur alumine faible. L'élution par des mélanges benzène-alcool de plus en plus riches en alcool nous a permis de séparer une substance très soluble dans les solvants organiques et qui cristallise de l'éthanol à 80 %.

Ce produit cristallin, hydrolysé par le mélange de Kiliani (CH_3COOH, 35 ml; H_2O, 55 ml; ClH, 10 ml) au bain-marie pendant 4 h, se scinde d'une part en diosgénine insoluble dans l'eau et d'autre part en un mélange d'oses.

Le dosage des sucres réducteurs par la méthode de Bertrand, en tenant compte du fait que le pouvoir réducteur du rhamnose est 92 % de celui du glucose ([4]), indique que l'hydrolyse de 1 mol d'hétéroside libère 3 mol d'oses.

	Oses réducteurs (%).
Diosgénine-glucose-rhamnose........................	46
Diosgénine-glucose-rhamnose-rhamnose................	55,5
Diosgénine-glucose-glucose-rhamnose..................	58
Trouvé..................................	54

Après l'hydrolyse du glycoside au moyen du mélange de Kiliani, la rotation de la solution, dont on a séparé la génine, permet de montrer qu'entre les deux hypothèses possibles de la structure de la fraction osidique, 2 mol de glucose et 1 mol de rhamnose ou 1 mol de glucose et 2 mol de rhamnose, seule cette dernière hypothèse peut être retenue. En effet, la rotation observée (+ 0,18°) pour une concentration en oses de 0,39 % correspond à la rotation théorique que donnerait un mélange de 1 mol de D-glucose et 2 mol de L-rhamnose à la même concentration, alors que la rotation serait + 0,29° pour un mélange de 2 mol de D-glucose et 1 mol de L-rhamnose.

Ce saponoside F 276-278° $[\alpha]_D^{20}$ —110° (éthanol) a été comparé à la dioscine obtenue directement de Dioscoréacées japonaises par Tsukamoto ([5]) : F mélangé 277-280°.

Analyse : $C_{45}H_{76}O_{16}$, calculé %, C 62,5; H 7,87; trouvé %, C 62,23; H 8,36.

Le saponoside que nous avons isolé est donc de la dioscine. Nous n'avons, toutefois, pas pu obtenir à l'état cristallin le dérivé acétylé de ce saponoside.

Il faut observer que la dioscine ne préexiste pas dans les graines de Fenugrec, mais que le saponoside naturel comprend une chaîne osidique beaucoup plus longue. Les molécules d'oses qui ont été séparées par les enzymes du suc d'escargot sont probablement des molécules de glucose.

Remarquons que les enzymes du suc hépatopancréatique d'escargot scindent également notre saponoside au niveau de la génine, car nous avons obtenu de faibles quantités de diosgénine dans les premières fractions de la chromatographie sur alumine. Ceci nous permet de penser que le reste glucose est fixé dans la dioscine directement sur la diosgénine. En accord avec la formule proposée par Tsukamoto, la constitution de la dioscine peut être schématisée par l'enchaînement : diosgénine-D-glucose-L-rhamnose-L-rhamnose.

On peut tenter de déterminer la nature α ou β des oses engagés dans la dioscine en étendant aux saponosides (autre groupe de glycosides stéroliques) la méthode que Klyne ([6]) a employée dans ce but pour les glycosides digitaliques.

En appliquant cette méthode successivement aux produits d'hydrolyse faible obtenus par Tsukamoto, puis à la dioscine, nous pouvons dire que le monoglucoside est la β-D-glucosido-diosgénine, le diglycoside est la α-L-rhamnosido-β-D-glucosido-diosgénine et la dioscine, la α-L-rhamnosido-α-L-rhamnosido-β-D-glucosido-diosgénine. Les détails seront donnés à ce sujet dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) R. E. MARKER et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2242.

(2) M. E. WALL et coll., *J. biol. Chem.*, 198, 1952, p. 533-543.

(3) G. BERTRAND et P. THOMAS, *Guide pour les manipulations de Chimie biologique*, Paris, 1912, p. 95, et M. FRÈREJACQUE, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 695.

(4) M. FRÈREJACQUE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 31, 1949, p. 1510-1513.

(5) T. TSUKAMOTO et coll., *Pharm. Bull.* (*Japon*), 4, 1956, p. 35-42.

(6) W. KLYNE, *Biochem. J.*, 47, 1950, p. XLI.

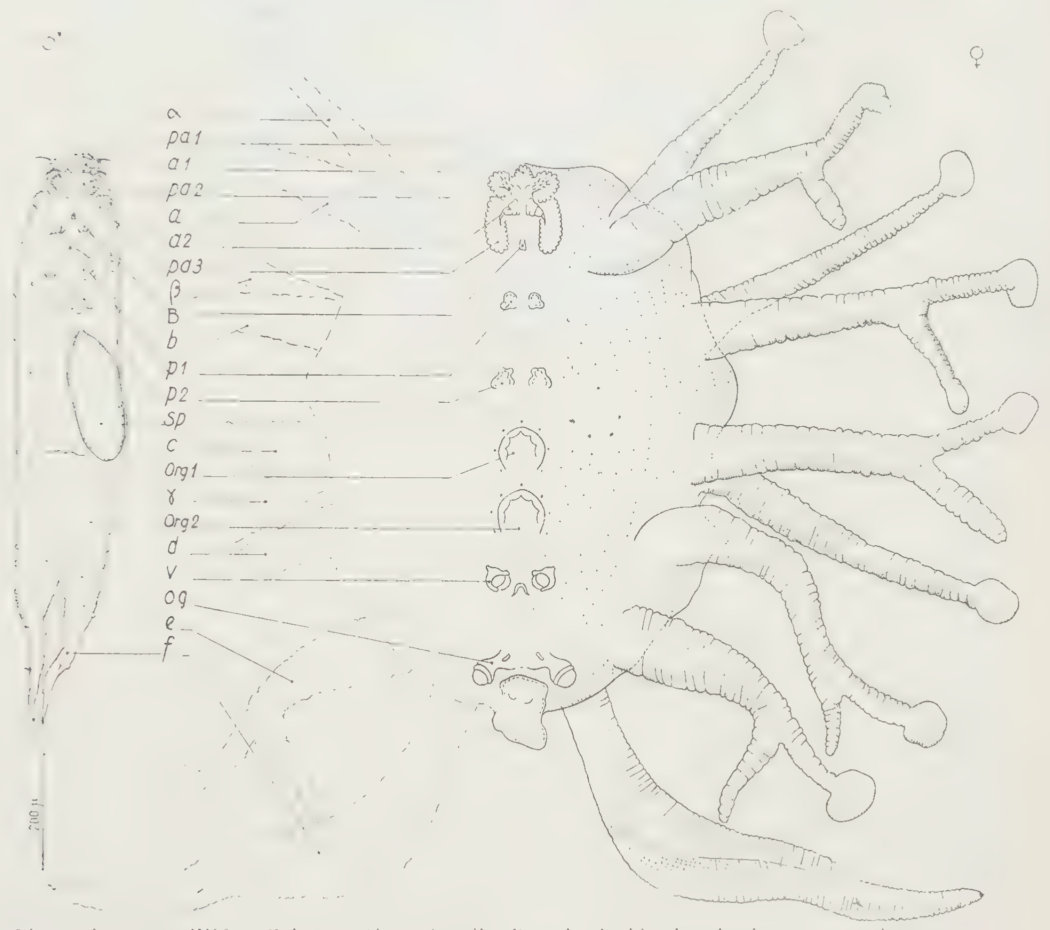
(*Laboratoire de Chimie appliquee aux corps organisés du Muséum d'Histoire Naturelle.*)

ZOOLOGIE. — *Le dimorphisme sexuel de* Linaresia mammillifera *Zulueta* 1908, *Copépode parasite de l'Octocoralliaire* Muricea chamæleon *von Koch*. Note de MM. **Yves Bouligand** et **Claude Delamare-Deboutteville**, présentée par M. Louis Fage.

Linaresia mammillifera Zulueta est la seule espèce connue d'un genre créé par Antonio de Zulueta en 1908 (1), genre dont la femelle était restée inconnue jusqu'à ce jour. De nombreux *Muricea chamæleon* ont été récoltés durant l'été dernier au cours d'un dragage effectué par le *Professeur Lacaze-Duthiers* au large du Cap Creus en Espagne. Outre de nombreux *Lamippe setigera* Zul. et *L. parva* Zul., quelques mâles de *Linaresia* ont été trouvés en compagnie de spécimens extraordinaires qui sont, en définitive, les femelles de cette espèce. Les dessins ci-joints explicitent les différences les plus frappantes entre les deux sexes.

Le corps de la femelle, globuleux, grossièrement ellipsoïdal (1100 μ de long et 750 μ de large) est à peu près aussi épais que large. Des prolongements cylindro-coniques pairs, aussi longs en moyenne que la largeur du corps, sont issus des régions ventro-latérales; ces ramifications, dont le diamètre décroît distalement, présentent des plis et des bourrelets annulaires très serrés (l'animal étant fixé au formol). Cinq paires de ramifications (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*), régulièrement ordonnées le long du corps (*a* étant la ramification la plus céphalique), sont bifurquées sur le dernier quart de leur longueur, l'une des bifurcations se terminant par un renflement sphérique tandis que l'autre, sans terminaison spéciale, est à peu près à angle droit de la précédente. Trois paires de ramifications (α, β, γ) attachées

au corps latéralement contre *a*, *b* et *c*, se terminent également par un renflement. Au milieu de la face ventrale on distingue, de l'avant vers l'arrière : un massif impair de papilles (*pa* 1), une paire d'antennules (*a* 1), une paire d'antennes (*a* 2); une paire de massifs papillaires latéraux à *a* 1



Linaresia mammillifera Zulueta mâle et femelle. Pour la signification des lettres, consulter le texte; en outre : *org* 1 et *org* 2, organes énigmatiques de la femelle; *sp*, l'un des deux spermatophores du mâle. Les ramifications latérales et les bras furcaux ont été figurés en position morphologique. Normalement les ramifications sont plus ou moins contournées et les bras furcaux sont redressés sur la face dorsale.

et *a* 2 (*pa* 2), un complexe buccal très simplifié (B) encadré par une paire de massifs papillaires latéraux (*pa* 3), deux paires de pattes à deux rames dégénérées (*p* 1 et *p* 2), puis, faisant saillie ventralement, deux formations circulaires impaires, à signification énigmatique, dont on ne connaît l'équivalent chez aucun Lamippide, ni chez le mâle, ni chez la jeune femelle de *Linaresia*; on observe ensuite une paire de vulves ovigères (*v*) très déformées et souvent dissymétriques; puis un telson entre deux tubercules génitaux et une furca (*f*) dont les bras sont normalement repliés sur la face dorsale.

Ces femelles, ectoparasites contrairement aux mâles, logées dans les calices morts, ont une allure de polype qui peut les faire confondre, au premier abord, avec les polypes vivants de l'Octocoralliaire.

Ce dimorphisme sexuel spectaculaire aurait été difficile à interpréter d'une façon non conjecturale, si nous ne possédions par ailleurs les jeunes stades femelles qui font la transition. D'autre part, un travail récent de M[lle] Nellie Paterson (²) décrivant *Cucumaricola notabilis*, parasite cœlomique d'une Holothurie du Cap (*Holothuria fraunfeldi* Ludwig), vient à point pour apporter les éléments intermédiaires d'interprétation permettant de mieux comprendre le cas étudié ici. Le *Cucumaricola* a atteint un même niveau de différenciation phylétique dans une lignée qui paraît nettement différente et il semble probable qu'il soit nécessaire, pour recevoir cet autre type très aberrant, de créer une famille nouvelle des *Cucumaricolidæ*. Le grand intérêt du cas que nous signalons aujourd'hui réside dans la réalisation de structures très complexes et d'un dimorphisme sexuel très accusé à l'intérieur d'un groupe dont nous connaissons par ailleurs un grand nombre d'espèces, et qui apparaît dans l'ensemble comme très homogène.

Des publications ultérieures nous permettront de préciser les modalités de cette brusque divergence évolutive.

( ) *Arch. Zool. exp. gén.*, 4e série, 9, n° 1, 1908, p. 23-25.
(²) *Parasitology*, 48, nos 3-4, 1958, p. 269-290.

ZOOLOGIE. — *Sur l'architecture du cerveau d'* Ancistrotermes latinotus *Silvestri et de* A. crucifer Sjöstedt (*Isoptères*). Note (*) de M. **Habib Zuberi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Ancistrotermes latinotus Silv. et *A. crucifer* Sjöst. sont deux espèces très voisines qui ont été séparées par Silvestri. Les observations suivantes sont également valables pour les deux espèces.

Le cerveau des Termites a été étudié par Holmgren (1909), Kühnle (1913), von Rosen (1919), Thompson (1916), Hanström (1928-1940), etc. Mais ces auteurs n'ont pas étudié à fond les connections fibrillaires du cerveau. Seul Hanström (1930) a étudié en détail ces connections chez *Termopsis nevadensis*. Mes propres résultats ne concordent pas exactement avec les siens.

La connection n° 5 de la figure 18 décrite par Hanström (1930), reliant les ganglions tritocérébraux à l'aire centrale frontale du protocérébron, forme un chiasma, qui n'existe pas chez *Ancistrotermes*.

Les connections énumérées ci-dessous ne sont ni mentionnées ni dessinées par Hanström dans la figure 18.

1° Une connection entre les lobes optiques et les glomérules antennaires (*fig.* 1, n° 1).

2° Une connection fibrillaire entre les glomérules antennaires et les lobes tritocérébraux (*fig.* 1, n° 2).

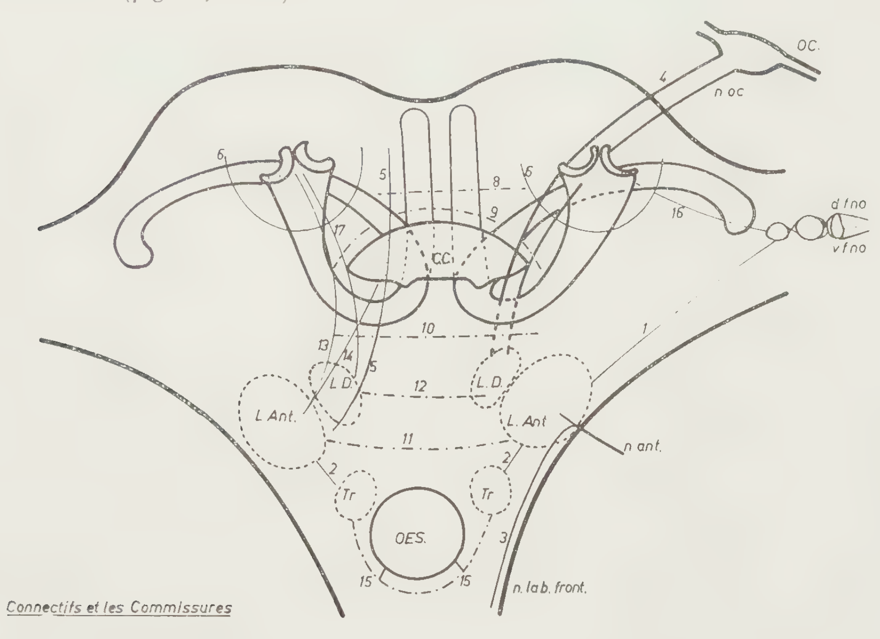


Fig. 1. — C. C., corps central; D. f. no., fibre dorsale du nerf optique; V. f. no., fibre ventrale du nerf optique; L. D., lobe dorsal; L. Ant., lobe antennaire; n. ant., nerf antennaire; n. lab. front., nerf labro-frontal; oc., ocelle; œs., œsophage; Tr., tritocérébron; 1-17 : les connectifs et les commissures.

3° Des connections qui partent de la partie ventrale des glomérules antennaires et traversent les connectifs circum-œsophagiens jusqu'à leur point de contact avec le ganglion sous-œsophagien. Ces fibres sont, en fait, les fibres motrices de la racine ventrale du nerf antennaire (*fig.* 1, n° 3).

4° Les deux nerfs ocellaires épais et courts (les ocelles sont très proches du cerveau) pénètrent dans le protocérébron entre le corps central et la commissure dorsale postérieure (ou commissure cérébrale postérieure) près du cauliculus (branche antérieure de Thompson) (*fig.* 1, n° 4). La plupart des fibres de ces nerfs se perdent dans les grandes cellules rondes situées près du lobe dorsal, mais quelques-unes vont jusque dans les lobes antennaires. Cette liaison entre le lobe antennaire et quelques fibres des nerfs ocellaires n'avait pas été observée jusqu'à présent chez les Termites. Hanström a suivi ces fibres jusqu'à leur point de pénétration entre le corps central et la commissure dorsale postérieure, mais il ne les a pas décrites au-delà.

Jawlowski (1948) a décrit le nerf antennaire chez *Vespa germanica* L. comme constitué de fibres provenant du nerf ocellaire et de fibres provenant du ganglion sous-œsophagien, « there is a direct connection between the antennæ and the ocellar tract and the sub-œsophageal ganglia », c'est-à-dire il y a une relation directe entre l'antenne, le tractus ocellaire et le ganglion sous-œsophagien.

5° Des connections relient les lobes antennaires à la *pars intercerebralis* (*fig.* 1, n° 5). Ces fibres existent dans toutes les castes d'*Ancistrotermes*, y compris les nymphes des futurs ailés. Elles suivent d'abord le même trajet que celles qui forment le connectif antennaire, mais, très vite, elles s'incurvent dorsalement et rejoignent la *pars intercerebralis*. Là, elles se perdent entre les grandes cellules (*fig.* 1, n° 5).

Ces connections ressemblent aux connections n° 5 (*fig.* 18) de Hanström mentionnées au-dessus. Mais chez *Ancistrotermes*, elles sont certainement issues du deutocérébron et bien qu'elles se rapprochent l'une de l'autre, elles ne se croisent jamais en formant un chiasma.

6° Des fibres formant un arc établissent une connection entre la *calyx exterior* et la *pars intercerebralis* (*fig.* 1, n° 6).

7° Les nerfs optiques sont très développés. Ils présentent deux paquets de fibres plus apparents et plus remarquables que les autres, l'un dorsal, l'autre ventral (D. f. no., V. f. no.). Ces deux masses de fibres visiblement plus grosses que les autres n'ont pas été mentionnées par les auteurs précédents.

Von Rosen (1919), qui a étudié les yeux composés de *Reticulitermes lucifugus* et *Calotermes flavicollis*, ne mentionne pas ces fibres; il ne les indique pas non plus sur ses figures. Hanström (1930) ne les mentionne pas non plus chez le *Termopsis nevadensis* Holmgr.

Les connections énumérées ci-dessous concordent avec les descriptions données par Hanström :

1° Une commissure transversale antérieure ou pont antérieur (commissure cérébrale supérieure de Viallanes) joint les deux parties antérieures du protocérébron (*fig.* 1, n° 8).

2° Une autre commissure, située sous la précédente, forme un U renversé (∩) au-dessus du corps central (*fig.* 1, n° 9).

3° Une commissure ventrale joint les deux parties ventrales du protocérébron (*fig.* 1, n° 10).

4° Une commissure antennaire relie les deux glomérules antennaires (*fig.* 1, n° 11).

5° Une commissure joint les lobes dorsaux (*fig.* 1, n° 12). Hanström a réuni ces trois dernières commissures (3°, 4° et 5°) en une commissure ventrale composée.

6° Une connection fibreuse joint le lobe olfactif à la partie médiane

du *calyx*. C'est le tractus olfacto-globulosus des auteurs anciens (*fig.* 1, n° 13).

7° Une connection relie les corps centraux aux glomérules antennaires (*fig.* 1, n° 14).

8° Un connectif tritocérébral passe sous l'œsophage (*fig.* 1, n° 15).

9° Une connection joint le lobe optique interne au *calyx* externe (*fig.* 1, n° 16).

10° Une connection relie le ganglion secondaire à la partie centrale du *calyx* (*fig.* 1, n° 17).

(*) Séance du 5 janvier 1959.

BIBLIOGRAPHIE.

HOLMGREN, *I. Kungl. Sv. vet. Akad. Hdl.*, 44, n° 3, 1909.
KÜHNLE, *Jena. Z. Naturwiss*, 50, 1913.
V. ROSEN, *Zool. Jb.*, *Abt. Anat.*, 35, 1913.
THOMPSON, *J. Comp. Neur.*, 23, 1913 et 26, 1916.
HANSTRÖM, *Z. Morph. u. Ökol.*, 19 Bd., 1930.
HANSTRÖM, *Kungl. Sv. vet. Akad. Hdl*, 18, *n°* 8, 1940.
JAWLOWSKI. *Ann. Univ. M. Curie-Sklodowska*, Lublin (C)$_3$, 1948.

PHYSIOLOGIE. — *Physiologie du cœur-poumon à membrane pulmonaire artificielle*. Note de M. **J. ANDRÉ THOMAS**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

La membrane pulmonaire artificielle est comparable à la membrane pulmonaire vivante. Les conditions sont simplifiées au point que les aides du chirurgien ne font, normalement, pas d'erreur de préparation; il en est de même des manœuvres opératoires. Nos opérations en équipe se poursuivent sans accident, avec réveil rapide, même si le temps d'ouverture du cœur humain adulte est de l'ordre de trois quarts d'heure.

Le modèle chirurgical 1958 ([1]) a permis d'effectuer de nombreuses mesures, dans le service de M. de Gaudart d'Allaines : les chiffres ainsi accumulés autorisent à tirer quelques conclusions sur la physiologie du cœur-poumon à membrane pulmonaire artificielle. Un Mémoire physiologique sera publié ailleurs.

L'appareil 1958 (*fig.* 1) réunit en un seul bloc de 1,25 × 0,60 m, silencieux et transportable, tous les mécanismes nécessaires à l'établissement d'une circulation extracorporelle selon les normes qui ont été atteintes en 21 ans de recherches : débit sanguin supérieur à 6 l/mn, saturation en oxygène voisine de 98-100 %, toutes les autres conditions restant pratiquement physiologiques, comme l'établissent les mesures et les résultats opératoires. Le cycle dans lequel le sang est engagé demeure

physiologique, parce que la membrane pulmonaire artificielle fonctionne physiologiquement.

Physiologie de l'oxygénateur à membrane pulmonaire artificielle. — Nous ferons deux remarques préliminaires. Dans toute la série des Vertébrés, l'appareil respiratoire n'admet pas de contact direct entre l'air et le sang : tous les systèmes artificiels qui ne respectent pas cette donnée ne sont pas physiologiques. Les tentatives d'oxygénation du sang par diffusion de l'oxygène gazeux à travers une paroi plastique n'ont pas abouti, en ce qui concerne la pratique chirurgicale, par suite de l'insuffisance du débit.

Je rappellerai que la membrane pulmonaire artificielle est constituée par un cylindre de « nylon », résistant, tendu sur un rotor et enduit de silicone, dans des conditions strictement définies : mais cette membrane ne fonctionne comme un poumon, à grand rendement, que parce que l'oxygène la traverse à l'état dissous dans un tampon phosphaté à pH 7,4 [2]. Un aérosol d'oxygène et de tampon salin est lancé dans l'enceinte du cylindre tournant, limitée par la membrane; l'aérosol se condense à l'intérieur du cylindre et une couche liquide reste plaquée par la force centrifuge contre la face intérieure de cette membrane. Celle-ci est donc garnie d'une couche de tampon que doit d'abord traverser l'oxygène sous pression.

L'excès d'oxygène et de tampon est éjecté automatiquement du rotor par un échappement à ouverture calibrée, celle-ci définit la pression dans ce rotor, en fonction du débit d'admission d'oxygène et de la perméabilité de la membrane. L'établissement d'une pression juste suffisante, de l'ordre de 100 à 300 mm d'eau, évite de provoquer une certaine hémolyse par hyperoxygénation, ce qui nous est arrivé parfois avant l'obtention des courbes d'étalonnage. Avec ce dispositif, par exemple, l'hémolyse traumatique opératoire, au débit de 4,500 l/mn peut être de 42 mg pour 100 ml; d'autre part celle du sang de récupération coronaire peut n'être que de 53 mg : ce sang coronaire est donc tout à fait utilisable. Le réglage de l'oxygénateur se ramène, simplement, à porter à des grandeurs définies le débit d'oxygène et la vitesse de rotation de la membrane, de façon à augmenter la surface fonctionnelle de celle-ci.

L'enduction de la membrane par 800 ml d'une solution de silicone à 30 % dans l'éther, se fait automatiquement, sans aléas, en moins de 1 mn et demie, à l'aide d'un instrument rotatif dit : gouttière à enduction; de la sorte, les limites de perméabilité de la membrane sont toujours les mêmes. Après séchage, le film de silicone dur est amolli par une mince couche de silicone pâteux antimousse, passée au pinceau. La membrane est préparée facilement avant chaque opération et jetée après, son prix de revient étant relativement peu élevé.

Les micropores du film de silicone tendu sur le « nylon » se remplissent de sérum tamponné, mais celui-ci, à pression convenable, ne filtre pas à

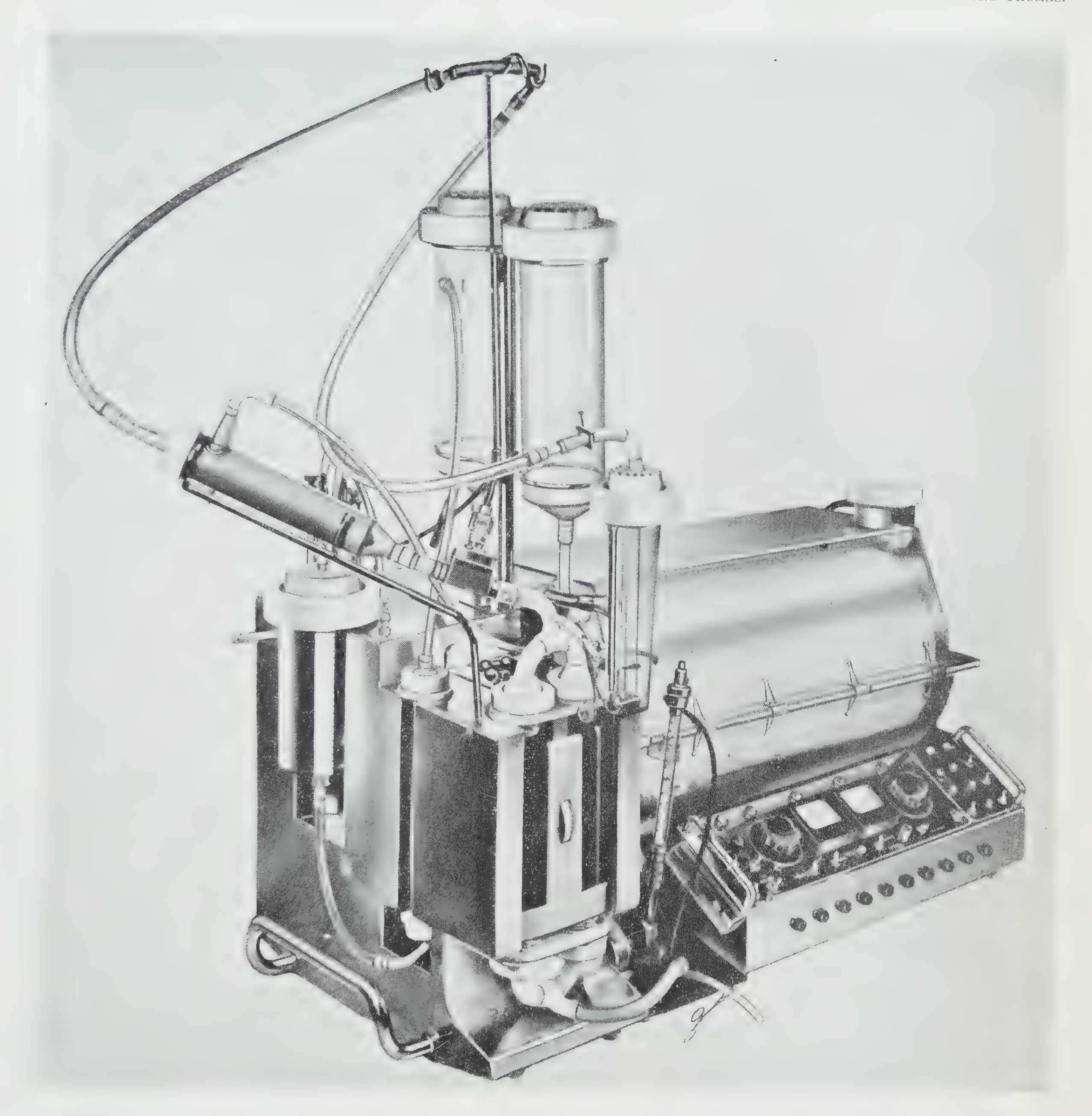


Fig. 1. — Le cœur-poumon à membrane pulmonaire artificielle.

PAROI PULMONAIRE NATURELLE

PAROI PULMONAIRE ARTIFICIELLE

$$\frac{dq}{dt} = 0,139 \frac{1}{\sqrt{M}} S \frac{dp}{dx} s$$

SANG VEINEUX

pO_2 (mini.) = 37 mm Hg

pO_2 (mini.) = 37 mm Hg

PAROI ALVEOLAIRE

dx ∼ 0mm, 004

dx

SILICONE MICROPOREUX

dx ⩽ 0mm, 1

NYLON

SEROSITE < 0mm, 001

TAMPON SALIN pH 7,4

AIR ALVEOLAIRE

AEROSOL SOUS-PRESSION (O_2 + TAMPON)

pO_2 ∼ 107 mm Hg
dp (moy.) ∼ 35 mm Hg
S ∼ 40 à 100 m2

pO_2 ∼ 767 mm Hg
dp (moy.) ∼ 700 mm Hg
S ∼ 50 m2

$\frac{dq}{dt}$ = Vitesse de diffusion
dp = pO_2 alv. − pO_2 vein.

DIFFUSION O_2 cm3/MINUTE
2. 500 à 6. 300 | 2. 500

M = masse mol. O_2
S = surface diffusante
s = coefficient solu. O_2

Fig. 2. — Schéma de la comparaison de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la paroi pulmonaire naturelle et la paroi pulmonaire artificielle. Les deux parois sont figurées à la même épaisseur.

travers la membrane, il est maintenu dans les micropores par les forces de cohésion. Par contre, le tampon constitue le véhicule des molécules d'oxygène : ce gaz dissous diffuse seul à travers la membrane; celle-ci cède donc l'oxygène au sang veineux qui la recouvre et qui s'hématose aussitôt. Tout se passe comme s'il n'y avait pas échange entre le tampon lui-même et le sang, mais comme si ce tampon salin assurait uniquement la continuité de la phase liquide avec le plasma sanguin. Inversement, dans ces conditions, le tampon n'extrait rien du sang. Ainsi, l'hématose s'opère physiologiquement à la surface de la membrane, à la pression atmosphérique, sans qu'il se forme de microbulles gazeuses, l'anhydride carbonique s'éliminant librement.

Comparons la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers la paroi pulmonaire humaine et la membrane artificielle, considérées toutes deux comme ayant une perméabilité continue, en appliquant la formule de Fick-Zunzt-Lœwy. Le schéma montre les homologies de fonctionnement. Nous attribuerons à la paroi alvéolaire l'épaisseur classique d'environ 4 μ ([3]) et une surface soit de 40 m², d'après les calculs faits sur modèles ([4]), soit de 100 m² d'après des estimations histologiques, et à la paroi artificielle une épaisseur 25 fois plus grande soit 0,1 mm (8 à 10/100) et une surface de 50 m². D'un côté, l'air alvéolaire est à la pression atmosphérique (d_p moyen environ 35 mm de Hg), de l'autre l'oxygène pur a une pression supplémentaire de 100 mm d'eau (d_p moyen environ 700 mm de Hg). Le calcul montre que la diffusion théorique de l'oxygène est, par minute, de 2 500 à 6 300 ml pour la paroi vivante selon la valeur prise pour S, et de 2 500 ml pour la membrane artificielle. Ce chiffre élevé permettrait théoriquement d'hématoser de 40 à 50 l de sang veineux par minute. Le résultat est assez peu différent si la pression d'oxygène dans le rotor varie entre 100 et 300 mm d'eau.

Deux remarques sont encore nécessaires. Si l'enduction de la membrane est volontairement trop poussée, la perméabilité à l'oxygène dissous est nulle : dans ce cas, l'hématose ne se fait pas, car la membrane est insuffisante pour fonctionner comme oxygénateur par étalement en surface aux débits considérés. Si l'enduction au silicone est supprimée, de même que la projection d'aérosol, et si la membrane de « nylon » est seulement recouverte d'antimousse, il se produit, aux régimes habituels, avec l'oxygène gazeux et non dissous, une écume sanglante abondante.

Hémodynamique. — L'expérience montre que le débit pulsatile, en accord avec la physiologie classique, depuis Marey, est préférable. De plus, nous constatons qu'un débit de sang très élevé, au moins égal au débit de base, convient à l'organisme humain pendant la circulation extracorporelle : loin de constituer, comme on le croyait, une aggression dangereuse, il assure, sans pharmacodynamie spéciale, *si toutes les autres condi-*

tions restent physiologiques, des résultats bénéfiques. Nous avons utilisé un débit égal ou supérieur à 6 l/mn chez l'homme de 70 kg, avec les meilleures suites opératoires. Il ne semble pas que de tels chiffres aient été jamais atteints. La pompe cardiaque est pourvue d'une autorégulation électronique du débit artériel, qui porte sur le volume systolique, que la fréquence des pulsations soit basse ou élevée.

Stérilité. — La stérilisation à l'ozone seul a parfois été incomplète, laissant occasionnellement subsister quelques bactéries banales, non virulentes. Nous avons mis au point une méthode rapide qui assure la stérilité de l'appareil, sans matériel spécial, à la température du laboratoire : celle-ci est possible parce que l'ensemble forme un système plastique clos, résistant à l'ozone et protégé bactériologiquement. Nous vaporisons en 3 mn, 10 g d'oxyde d'éthylène directement dans l'oxygénateur et 10 g dans le circuit général, puis nous faisons passer l'ozone pendant 1 h. L'appareil reste bactériologiquement stérile et les hémocultures opératoires ne poussent pas.

(1) J. André Thomas, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1084.

(2) E. Hayes, D. Morse, W. Jamison et C. P. Bailey, ont fait un oxygénateur à surface, en « nylon », mais n'ont pas trouvé ce principe. *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 89, 1955, p. 413.

(3) Les chiffres beaucoup plus faibles fournis par la microscopie électronique, donc à sec, donnent une vitesse de diffusion beaucoup trop grande.

(4) Aloys Muller, *Helv. Physiol. Acta*, 3, 1945, p. 203.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne
Hôpital Broussais, Service du Professeur F. de Gaudart d'Allaines.*)

PHYSIOLOGIE. — *Influence du tamponnement du gaz carbonique sur les catécholamines du sang au cours de l'hypercapnie.* Note de M. **Gabriel G. Nahas** (1), présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

L'administration intraveineuse de 2-amino-2 (hydroxyméthyl) 1.3-propane diol tamponne le CO_2 produit par un chien maintenu en apnée en milieu oxygène pendant 60 à 80 mn. Dans ces conditions de « neutralité biologique » qui se traduit par le maintien d'un pH normal, il n'y a pas de stimulation mesurable du système sympatho-surrénalien et la fonction circulatoire n'est pas altérée.

L'effet déprimant de l'hypercapnie sur la fonction cardiaque évident sur le cœur isolé (2) est compensé chez l'animal intact par une stimulation du système sympatho-surrénalien (3).

Mais les mécanismes de l'action déprimante de l'hypercapnie, et de la stimulation du système sympatho-surrénalien restent à préciser : augmentation du CO_2 ou élévation de la concentration des H^+ ?

Afin de répondre à cette question nous avons étudié 14 chiens en apnée

en milieu oxygène, chez lesquels une substance tampon permettait de maintenir le pH constant alors que le CO_2 s'accumulait.

L'apnée en milieu oxygène est produite chez l'animal par l'administration de barbiturique ou de substance curarisante après une période de « dénitrogénation » au cours de laquelle l'animal est ventilé en circuit ouvert avec de l'oxygène pur pendant au moins une heure. Pendant l'apnée, la trachée de l'animal est en communication avec un spiromètre rempli d'oxygène pur. Dans ces conditions, l'oxygénation du sang est maintenue, mais le CO_2 s'accumule.

Après les premières observations faites par Hirsch (1905) ([4]) sur le Lapin, Draper et Whitehead (1944) ([5]), Binet et Strumza (1947) ([6]), expérimentant sur le Chien, décrivirent la chute du pH sanguin artériel qui, au bout de 45 mn, s'abaisse aux environs de 6,60 et l'augmentation de la pression partielle du CO_2 dans le sang artériel (pa CO_2) qui dépasse 300 mm Hg. Holmdahl (1956) ([7]) observa, après une heure d'apnée, que le CO_2 plasmatique total atteint 41 mM/l et les HCO_3^- 31 mM/l, le rapport HCO_3/H_2CO_3 tombant de 20 à 3 et la saturation du sang artériel en O_2 s'abaissant aux environs de 50 %. La kaliémie s'élève de 2 à 3 méquiv/l.

Dans ces préparations, l'effet déprimant de l'hypercapnie sur le système circulatoire se traduit par une bradycardie progressive (Nahas, 1956) ([8]), et une vasodilatation de la circulation cérébrale avec élévation de la pression intracranienne (Goldensohn, 1951) ([9]) et après 45 mn d'apnée par un effondrement de la tension artérielle. La stimulation du système sympatho-surrénalien se traduit par une augmentation primitive de la tension artérielle qui s'élève dans les 2 mn suivant l'apnée (Nahas et L'Allemand, 1956) ([10]) et par une anurie complète (Kopecki, 1952) ([11]).

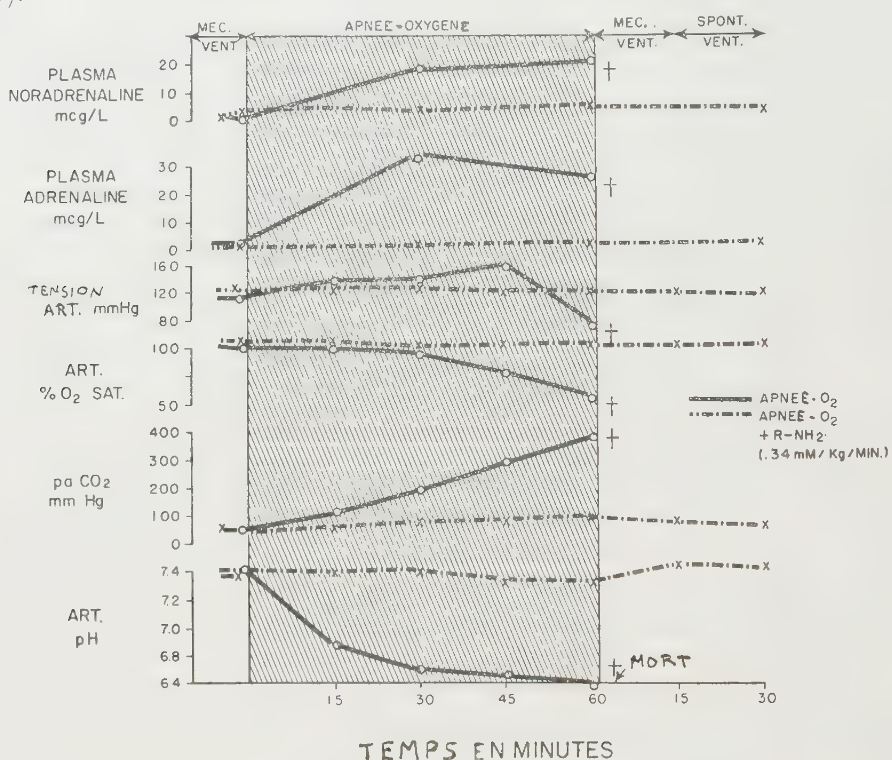
Nous avons montré ([12]) que l'administration intraveineuse d'une solution de 0,33 mole de 2-amino-2 (hydroxyméthyl)-1.3 propane diol au taux de 1 ml/kg/mn tamponne le CO_2 produit par un chien au cours de l'apnée en milieu oxygène. La réaction suivante se produit :

$$H_2O + CO_2 + (OHCH_2)_3 \equiv C-NH_2 \rightarrow HCO_3^- + (OHCH_2)_3 \equiv C-NH_3^+.$$

Dans ce cas, le pH est maintenu constant ($\pm$ 0,1 unité) pendant toute la durée de l'apnée. Après une heure la pa CO_2 atteint 84 mm Hg, le CO_2 plasmatique total, 52,9 mM/l et les HCO_3^- 50,1 mM/l. Tension artérielle et pression intracranienne ne changent pas, la kaliémie ne se modifie pas et la diurèse est maintenue; de 18 à 28 % du CO_2 produit au cours d'une heure d'apnée est éliminé dans les urines, principalement sous forme de bicarbonate d'amine. Les 12 animaux d'expérience survécurent après avoir été maintenus en apnée pendant 60 à 80 mn.

Dans une seconde série d'expériences, les catécholamines furent mesu-

rées dans le sang circulant par la méthode fluorométrique de Weil-Malherbe et Bone [13]. On observa que chez 3 animaux témoins les taux de noradrénaline et d'adrénaline dans le sang artériel s'élevèrent après une heure d'apnée, de 0 à 23 et 27 mcg/l respectivement. Chez 3 animaux auxquels on administra l'amine tampon comme précédemment on ne put mettre en évidence de catécholamine dans le sang circulant au cours de l'apnée (*fig.* 1).



Dans ces cas avec le maintien d'un pH normal, il n'y eut pas de stimulation mesurable du système sympathosurrénalien, malgré une augmentation de la pa CO_2 au-dessus de 80 mm Hg.

L'organisme peut donc tolérer avec un minimum de perturbations physiologiques un taux de CO_2 plus de deux fois supérieur à la normale lorsque ses deux formes HCO_3^- et H_2CO_3 sont maintenues dans les proportions normales de 20 pour 1, ce qui assure le maintien de la concentration des ions hydrogènes au niveau physiologique et la « neutralité biologique » du milieu intérieur.

(1) Institut de Recherches Walter Reed, Washington.

(2) G. G. Nahas et H. M. Cavert, *Amer. J. Physiol.*, 190, 1957, p. 483.

(3) W. O. Fenn et T. Asano, *Amer. J. Physiol.*, 185, 1956, p. 567.

(4) H. Hirsch, *Dissertation*, Giessen, 1905.

(5) W. B. Draper et R. W. Whitehead, *Anesthesiology*, 5, 1944, p. 262.
(6) L. Binet et M. Y. Strumza, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 12.
(7) M. H. Holmdahl, *Acta Chir. Scand.*, Suppl., 212, 1956.
(8) G. G. Nahas, *Amer. J. Physiol.*, 187, 1956, p. 302.
(9) E. Goldensohn, R. W. Whitehead, T. M. Parry, J. N. Spencer et R. F. Grover, *Amer. J. Physiol.*, 165, 1951, p. 334.
(10) G. G. Nahas et H. L'Allemand, *J. Appl. Physiol.*, 8, 1956, p. 468.
(11) F. Kopecki, C. Rayburn, W. B. Whitehead et R. W. Draper, *Amer. J. Physiol.*, 168, 1952, p. 131.
(12) G. G. Nahas, *Science* (sous presse).
(13) H. Weil-Malherbe et A. D. Bone, *Biochem. J.*, 51, 1952 *a*, p. 311.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Les structures annexes des organes photogènes de* Maurolicus pennanti *Walbaum* (*Téléostéen Maurolicides*). Note (*) de M. **Jean-Marie Bassot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les cellules du réflecteur des photophores de *Maurolicus pennanti* sont hautement spécialisées dans l'accumulation de guanine. La zone fibrillaire distale, très polymorphe, pourrait être considérée comme un mécanisme d'accommodation du corps gélatineux ou lentille.

Des données histochimiques précédemment exposées (1) incitent à attribuer aux cellules lumineuses et aux cellules de la zone lentiforme des photophores de *Maurolicus pennanti* le rôle essentiel dans le phénomène de bioluminescence. Bien qu'étant de ce fait des structures annexes, le réflecteur, la couche pigmentaire, le corps gélatineux et la zone fibrillaire distale possèdent des particularités cytologiques et histochimiques dignes d'être analysées.

1. *Le réflecteur* forme, comme chez beaucoup de *Gonostomidæ* et de *Sternoptychidæ*, la paroi épaisse de l'enceinte contenant les cellules lumineuses. Il est constitué de cellules superposées, très allongées, dont la longueur atteint 60 μ; chacune possède un très long noyau (40 μ), filliforme, sinueux. En coupe transversale le contour de ces cellules est hexagonal, et elles sont strictement jointives; la réaction de Feulgen ne révèle du noyau qu'un anneau cortical aplati, fréquemment incisé d'un sillon médian; certaines cellules contiennent un filament axial Feulgen-négatif qui semble être un prolongement du noyau. Les cytoplasmes ne contiennent qu'un rare chondriome orienté selon l'axe des cellules; ils restent négatifs après toutes les réactions histochimiques qui leur ont été appliquées sur coupes à la paraffine. Mais sur ces coupes les parois des cellules sont chargées d'un grand nombre de spicules uniaxes, dont l'ensemble confère un aspect vert et nacré au réflecteur sur l'animal vivant. Les spicules sont fortement biréfringents; ils sont solubles dans les bases et les acides miné-

raux, ainsi que dans les aluns; de plus, ils réduisent le ferricyanure de potassium en ferrocyanure. Ces caractères sont ceux de la guanine. La recherche du fer et celle du calcium sont négatives à leur niveau et ils sont pauvres en cendres.

2. Extérieurement par rapport aux photophores, le réflecteur est doublé d'une *couche pigmentaire* formée de quelques gros mélanophores reposant sur une assise riche en mucopolysaccharides neutres. L'opacité et la concentration variable d'un échantillon à l'autre des grains de mélanine dans les mélanophores suggèrent le rôle d'écran opaque de la couche pigmentaire.

3. *Le corps gélatineux* apparaît sur le vivant sous l'aspect d'une grosse goutte hyaline, réfringente, aisément déformable, qui coiffe distalement le corps lentiforme. Il est formé de cellules disposées en ellipses concentriques, apparemment riches en eau, d'où leur mauvaise conservation; leurs noyaux sont discoïdes. Les cellules sont chargées d'un glucide oxydable en 1.2-glycol, qui a un caractère de mucopolysaccharide acide surtout marqué à la périphérie de l'organe. En outre, le corps gélatineux contient des lipides décelables par le noir Soudan B. L'abondance de ces composés peut expliquer la réfringence du corps gélatineux. Avec Mangold (2), il est donc plausible de le considérer comme la lentille de l'organe photogène.

4. L'individualité de la zone fibrillaire distale ne semble pas encore avoir été reconnue (3), (4). Elle forme un tore bien défini qui sertit le corps gélatineux. Quel que soit le plan de coupe du photophore, la zone fibrillaire apparaît toujours constituée d'une trentaine de fibres, dont on n'observe jamais de sections transversales. Plutôt que d'un faisceau fibrillaire, il s'agirait donc d'une série de lames emboîtées concentriquement. La réaction de Millon, la tétrazoréaction de Danielli prouvent leur richesse en tyrosine et autres amino-acides à fonction phénol. Dans chaque zone fibrillaire, les noyaux, quoique toujours allongés, présentent un polymorphisme remarquable. Mais sutout, d'un photophore à l'autre, les caractères des fibres varient considérablement : leur écartement et leur courbure, dont la concavité est orientée vers le corps gélatineux, sont plus ou moins accentués; le nombre et la taille des vésicules qui parsèment périodiquement les fibres sont variables; enfin un glucide Hotchkiss-positif hydrosoluble est présent en quantité variable entre les fibres.

La topographie et le polymorphisme de la zone fibrillaire distale incitent à formuler l'hypothèse selon laquelle cette zone représenterait un mécanisme d'accommodation du corps gélatineux, c'est-à-dire de la lentille du photophore.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1909.

(2) E. Mangold, *Pflüg. Arch. ges. Physiol.*, 119, 1907, p. 583-601.

(3) H. Ohshima, *J. Coll. Sc. Tokyo*, 27, 1911, p. 1-25.

(4) J. Nusbaum-Hilarowicz, *Result. Camp. Sc. Monaco*, 58, 1920, 115 pages et 65, 1923, 100 pages.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés*, 105, *boulevard Raspail*, *Paris*, 6e, *et Station Zoologique*, *Villefranche-sur-Mer*, *Alpes-Maritimes*.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Dualité des réponses des cellules du centre médian du Thalamus à des stimulations naturelles ou électriques.* Note de Mme **Denise Albe-Fessard** et M. **Lawrence Kruger** (1), présentée par M. Robert Courrier.

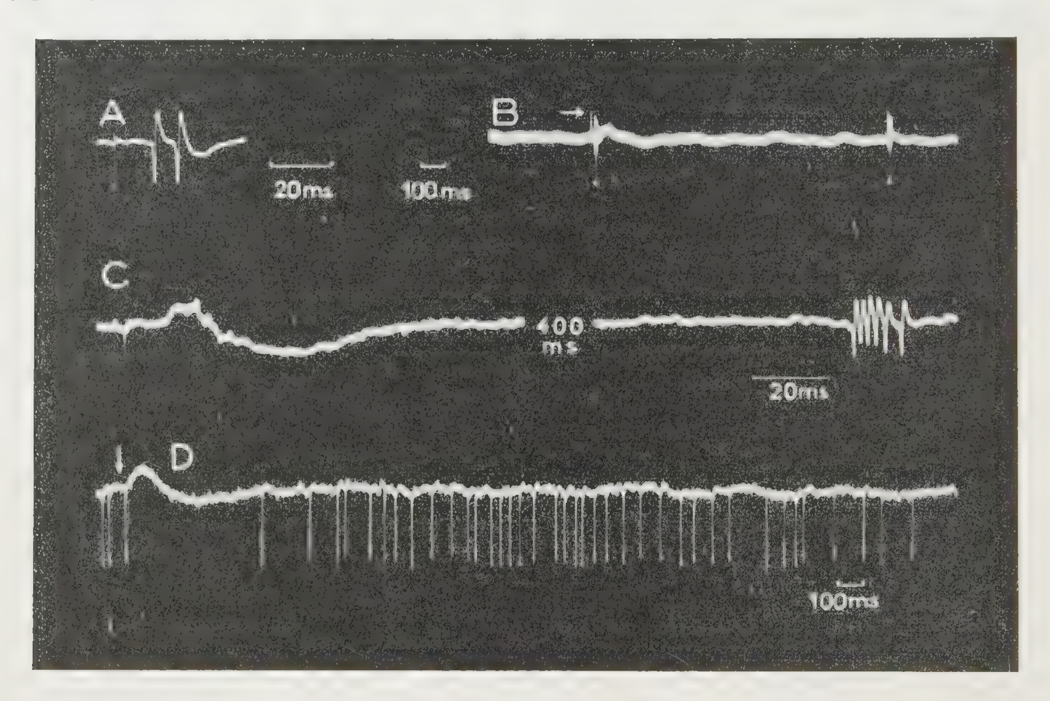
Au niveau du centre médian, Albe-Fessard, Rougeul et Tsouladze (2) ont enregistré chez le Chat des activités unitaires à l'aide de microélectrodes de verre et montré que les cellules de ce noyau peuvent être mises en jeu par la stimulation électrique des téguments. Dans le travail que nous présentons ici, nous avons cherché avec la même technique d'enregistrement quels sont les types de stimulation naturelle capables de provoquer ces réponses. Afin de pouvoir étudier longuement chaque unité rencontrée, nous avons utilisé la chambre étanche mise au point par Oswaldo-Cruz et Aléonard (3) qui permet d'employer les coordonnées stéréotaxiques et évite la destruction rapide par les pulsations cérébrales des cellules abordées par la microélectrode. Une cellule a été considérée comme activée lorsqu'elle a donné régulièrement pour chaque stimulus une réponse efférente constituée par un ou plusieurs potentiels d'action. Nous avons écarté les réponses formées uniquement d'une onde lente synaptique. Nous avons pu étudier 186 unités (8 chats). Parmi celles-ci 35, bien que présentant des activités spontanées, n'ont pu être activées. Les 151 autres répondaient à des stimulations périphériques, électriques ou naturelles.

La stimulation naturelle efficace est une pression brusque appliquée sur la peau (même détachée des tissus sous-jacents), sur la cornée ou sur certains tissus profonds (périoste, enveloppes des articulations). On peut utiliser un instrument de percussion d'assez grande surface, ou plus finement la pointe d'une aiguille. Dans ce dernier cas, l'exploration des surfaces semble montrer une répartition discontinue des points sensibles. La majorité des unités répondait à de telles stimulations provenant de toutes les régions du corps (exceptionnellement, quelques-unes ne répondaient qu'à la stimulation d'une région localisée). A l'inverse, se sont révélées toujours inefficaces les stimulations suivantes : flexion des poils, étirement,

compression ou pincement des muscles, compression ou écrasement progressif des téguments, jeu des articulations.

Un fait frappant est apparu au cours de cette recherche : l'existence de réponses à très longue latence. Voici quelles étaient les modalités de réponse des unités activables, pour des stimulations naturelles brusques ou électriques par choc bref simple :

1° unités (55) ne présentant qu'un type de réponse (groupe d'influx, *fig.* A), à latence brève;



Exemples montrant, à différentes échelles de temps, les quatre types de réponse des cellules du centre médian à un stimulus électrique bref appliqué sur la peau d'un membre. A. Réponse à courte latence (tracé à grande vitesse). B. Réponse double à une stimulation unique (repérée par la flèche). C. Réponse à longue latence, seule présente (tracé à grande vitesse, interrompu pendant 400 ms). D. Réponse se manifestant par une inhibition de l'activité propre préexistante. Réception par électrode intracellulaire; une onde d'hyperpolarisation (raccourcie à cause de la constante de temps de la chaîne amplificatrice) accompagne l'inhibition.

2° unités (32) présentant deux réponses, une à brève latence, identique à la précédente, suivie tardivement d'un second groupe d'influx (*fig.* B);

3° unités (58) ne présentant que la réponse à longue latence (*fig.* C);

4° quelques unités (6) spontanément actives à fréquence élevée ont répondu aux stimulations par une inhibition (*fig.* D).

En mesurant dans les divers cas la latence du premier influx, nous avons obtenu les résultats suivants : pour l'ensemble des réponses à courte latence, lors de la stimulation de l'extrémité des membres, soit antérieurs,

soit postérieurs, la moyenne des latences était respectivement de 19,5 et 24,3 ms. La différence est statistiquement significative et correspond à un chemin spinal approximatif de 250 mm, soit une vitesse intraspinale d'environ 50 m/s. Les premiers influx des réponses à longue latence se présentent après un intervalle qui, pour l'ensemble de nos mesures, est en moyenne de 652 ms. Une trop grande dispersion empêche la différence des latences moyennes correspondant aux stimulations des membres antérieur et postérieur d'être significative; par contre, elle le devient lorsqu'on la détermine à partir d'une seule unité suffisamment stable. Dans un cas particulier (103 réponses d'une même cellule), nous avons obtenu pour la stimulation des membres, soit antérieurs, soit postérieurs, une différence des latences moyennes de 25,6 ms, significative à $P = 0,01$. La vitesse de conduction spinale des influx provoquant ces réponses est donc de l'ordre de 10 m/s, cinq fois plus faible que celle des influx qui provoquent les réponses à courte latence. Des relais synaptiques multiples interposés à la fin du trajet central de ces impulsions doivent être invoqués pour expliquer les longues latences totales.

Si l'on rapproche le fait (non universellement admis) que les faisceaux spino-thalamiques se projettent dans le centre médian de celui de la lente conduction de ces influx et de la nature des stimulations qui les provoquent, on peut songer à la possibilité qu'on se trouve en présence ici d'une activité centrale qui correspond à une certaine forme de la sensibilité douloureuse.

(1) Boursier du National Research Council, U. S. A.

(2) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 573.

(3) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 3514.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de lésions hypothalamiques sur la fonction génitale de la Ratte.* Note de MM. **Claude Kordon** et **Denes Bachrach**, présentée par M. Robert Courrier.

Des lésions situées entre les régions antérieure et moyenne de l'hypothalamus, dans une zone délimitée par les noyaux suprachiasmatiques et ventromédians, en bas, et par les noyaux paraventriculaires et dorsomédians, en haut, ont entraîné une hypertrophie ovarienne, avec involution des corps jaunes et prédominance d'œstrus.

Nous avons placé des lésions dans l'hypothalamus de Rattes adultes Wistar de 180 g environ, par une technique d'électrocoagulation à haute fréquence précédemment décrite (1). Le cycle de ces animaux et d'un certain nombre de témoins a été suivi pendant 27 à 43 jours par prélè-

vement quotidien de frottis vaginaux. Quelques animaux ayant servi conjointement à une étude de la fonction corticotrope ont subi une surrénalectomie unilatérale une semaine environ après la lésion hypothalamique; pour voir si cette intervention pouvait à elle seule provoquer une modification des frottis, nous avons suivi également le cycle de cinq animaux témoins surrénalectomisés unilatéralement.

A l'autopsie, le cerveau des animaux lésés a été prélevé et fixé au formol à 10 %, puis coupé à la congélation et traité comme nous l'indiquions dans notre Note précédente. Les ovaires ont été pesés, fixés au Bouin, inclus à la paraffine, coupés à 5 μ et colorés à l'hémalun-éosine.

Nos résultats sont reproduits dans le tableau I.

Chez cinq témoins intégraux et cinq témoins n'ayant plus qu'une surrénale, la durée moyenne du cycle est respectivement de 4,8 jours ± 0,4 et 4,5 jours ± 0,4.

Dans un premier groupe, nous avons provoqué une lésion hypothalamique bilatérale inscrite dans un quadrilatère délimité par les noyaux suprachiasmatiques et ventromédians, en bas, et les noyaux paraventriculaires et dorsomédians, en haut, sans que tous ces noyaux soient, dans la règle, complètement détruits. Le foyer de la lésion semble donc surtout avoir touché — outre les neurones disséminés parmi les faisceaux nerveux de cette région —, celles des fibres afférentes à l'éminence médiane qui l'atteignent dans sa partie antérieure. Un animal lésé un peu plus en arrière, et dont les noyaux ventromédians sont entièrement détruits, a également été rangé dans ce groupe.

Sur sept animaux, six présentent une hypotrophie ovarienne marquée due à une involution presque totale des corps jaunes. De nombreux follicules primaires et secondaires et quelques follicules tertiaires sont présents, mais parfois atrétiques. Chez quatre animaux, les frottis révèlent un œstrus prolongé ou permanent; l'éminence médiane d'un cinquième a été partiellement détruite, entraînant ainsi des troubles de la maturation folliculaire et un anœstrus permanent. Le sixième est en diœstrus, alors que la fonction génitale de la septième Ratte est apparemment normale.

Sept autres animaux ayant des lésions centrées soit sur les noyaux dorsomédians, soit sur la zone s'étendant des noyaux dorso- et ventromédians à l'aire postérieure, ou encore sur les noyaux supraoptiques, ont des ovaires pondéralement et histologiquement normaux. Le cycle est normal, avec parfois prédominance de diœstrus, surtout dans les quelques jours qui suivent l'opération.

Enfin, les poids de quatre animaux du premier groupe et d'un animal du deuxième ont subi une augmentation relativement marquée; dans trois cas, cette obésité est associée à une perturbation de la fonction génitale.

Plusieurs auteurs ont observé des troubles sexuels chez le Rat sous l'influence de lésions des régions hypothalamiques qui nous intéressent

TABLEAU 1

N° rat	Lésions	Frottis	Aspect histologique des ovaires	Poids rel. des ovaires (mg p. cent)	Gain de pds après l'opération %	Survie postopératoire (jours)
	5 témoins intégraux	cycle normal (4,8j.±0,4)	normal	30,6±2,0		
	5 témoins surrénalectomisés unilatéralement	cycle normal (4,5j.±0,4)	normal	29,1±2,2		
C 630	Zone délimitée par les N. suprachiasmatiques, ventromédians, dorsomédians et paraventriculaires.	6,2j. ± 0,6	normal	33,5	43,3	34
C 890	Idem (1)	dioestrus prolongé	Restes de vieux corps jaunes. Maturation folliculaire perturbée.	15,2	19,3	34
C 910	Idem	Oestrus permanent	0 corps jaune Qq. follicules kystiques et atrétiques.	15,2	17,3	31
C 990	Idem	Oestrus prolongé	Restes de vieux corps jaunes. 1 follicule mûr	13,2	15,28	27
C 1000	Idem	Oestrus prolongé	Quelques follicules atrétiques	19,9	85,3	35
[illegible]	Idem	———	0 corps jaune Follicules atrétiques.	8,9	48,6	35
C 400	Région du N. ventromédian, NVM entièrement détruit.	Oestrus prolongé	0 corps jaune Follicules atrétiques.	13,3	39,5	27
C 480	région du N. dorsomédian NDM entièrement détruit	cycle normal (4,0j.±0,5)	normal	24,6	22,3	43
C 920	Idem	dioestrus post-opératoire, puis normal	normal	22,2	11,0	35
C 940	Idem	Idem	Granulosa épaissie	32,4	38,7	35
C 620	N. supraoptiques entièrement détruits.	dioestrus permanent	normal Qq. follicules atrétiques.	27,0	31,7	33
C 370	Lésion légèrement plus dorsale comprise entre les N. ventromédians et dorsomédians et l'aire postérieure	dioestrus post opératoire, puis normal	corps jaunes raréfiés.	37,0	8,0	27
C 380	Idem	Oestrus long, puis normal	normal	21,8	26,2	29
C 560	Idem	cycle normal (4,5j.±0,5)	normal	33,3	-6	33

(1) Eminence médiane détruite.

ici. Greer (²) signale un œstrus permanent chez des animaux dont la partie de l'hypothalamus comprise, de chaque côté, entre les noyaux supra-optique et paraventriculaire a été détruite. Hillarp (³) et Flerko (⁴),

après des lésions de la région paraventriculaire, ainsi qu'Alloiteau ([5]) après destruction de l'hypothalamus antérieur, obtiennent le même résultat. La destruction des noyaux ventromédians permet à Hetherington et Ranson ([6]) de noter une atrophie complète des corps jaunes; Barrnett et Mayer ([7]), dans les mêmes conditions, observent un blocage du cycle en œstrus. En revanche, Desclaux et Soulairac ([8]) n'observent aucun trouble génital, chez le mâle, après destruction de la région des noyaux ventromédians; ces auteurs relèvent d'autre part qu'il n'y a pas forcément corrélation entre l'obésité et l'atteinte de la fonction gonadotrope consécutives à des lésions hypothalamiques.

Il semble que l'accord soit à peu près général pour localiser dans la zone que nous avons décrite ci-dessus, c'est-à-dire à la limite des aires antérieure et moyenne, des structures impliquées dans les régulations hypothalamo-hypophysaires gonadotropes; cependant, la destruction complète des noyaux qui bordent cette zone ne paraît pas toujours nécessaire à l'abolition de ces régulations. Une étude plus approfondie des centres et des faisceaux descendants de cette région permettra peut-être de résoudre une partie des contradictions que laissent encore subsister les méthodes fondées sur les lésions hypothalamiques.

([1]) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2462.
([2]) M. A. Greer, *J. Clin. Endocr.*, 11, 1951, p. 785-788.
([3]) N. Hillarp, *Act. Endocr.*, 2, 1949, p. 11-23.
([4]) B. Flerko, *Act. Morph. Ac. Sc. Hung.*, 4, 1954, p. 475-492.
([5]) J.-J. Alloiteau, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 223.
([6]) Hetherington et Ranson, *Anat. Rec.*, 78, 1940, p. 149.
([7]) Barrnett et Mayer, *Anat. Rec.*, 118, 1954, p. 374.
([8]) Desclaux et Soulairac, *C. R. Ass. Anat.*, 31, 1947, p. 148.

(*Laboratoire d'Histophysiologie, Collège de France, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Culture* in vitro *de fragments d'endomètre de Lapine.* Note de M. **Jean-Marie Meunier**, présentée par M. Robert Courrier.

Des fragments d'endomètre, prévelés chez la Lapine à différents moments de la progestation ou de la pseudo-grossesse, placés en culture organotypique sur un milieu enrichi ou non en plasma homologue, survivent au moins deux semaines et répondent à des stimulus hormonaux œstrogènes ou progestatifs.

Différents travaux concernent l'explantation et la culture de fragments de la paroi utérine, ou de l'endomètre isolé. Cron et Gey ont étudié l'endomètre humain. J. Verne a obtenu la croissance de lames épithéliales à partir de fragments de muqueuse utérine de Ratte. Zemkowa ayant prélevé la dentelle utérine de la Lapine à divers moments de la

grossesse et du post-partum, observe une croissance cellulaire épithéliale, polymorphe, avec l'apparition d'éléments géants polynucléés. Ces auteurs ont, dans tous les cas, utilisé la méthode de culture en goutte pendante, qui ne conserve pas la structure complexe des fragments explantés, mais aboutit à un déséquilibre entre la croissance des formations épithéliales et conjonctives prélevées ensemble au niveau de l'endomètre.

La méthode de culture organotypique selon E. Wolff permet, au contraire, d'étudier l'évolution de l'épithélium de surface, du chorion sous-jacent avec ses formations glandulaires, dans diverses conditions de milieu.

Technique expérimentale. — Le milieu de culture standard utilisé est préparé comme suit : une solution de gélose à 2 % dans le liquide de Ringer (10 parties) est diluée dans le même volume de solution de Ringer légèrement pénicilliné. On ajoute à cet ensemble 5 parties d'extrait d'embryon de Poulet de 11 jours.

Suivant les séries expérimentales, ce milieu standard est enrichi de plasma (10 parties) de Lapine castrée depuis 3 mois, injectée ou non de benzoate d'œstradiol avant le prélèvement du sang et la préparation du plasma, à raison de 5 000 U. I. en 5 jours.

Les explants cultivés sur milieu standard enrichi avec du plasma de Lapine castrée, sont mis en contact avec de l'éthinylœstradiol cristallisé, seul ou associé à des cristaux de progestérone.

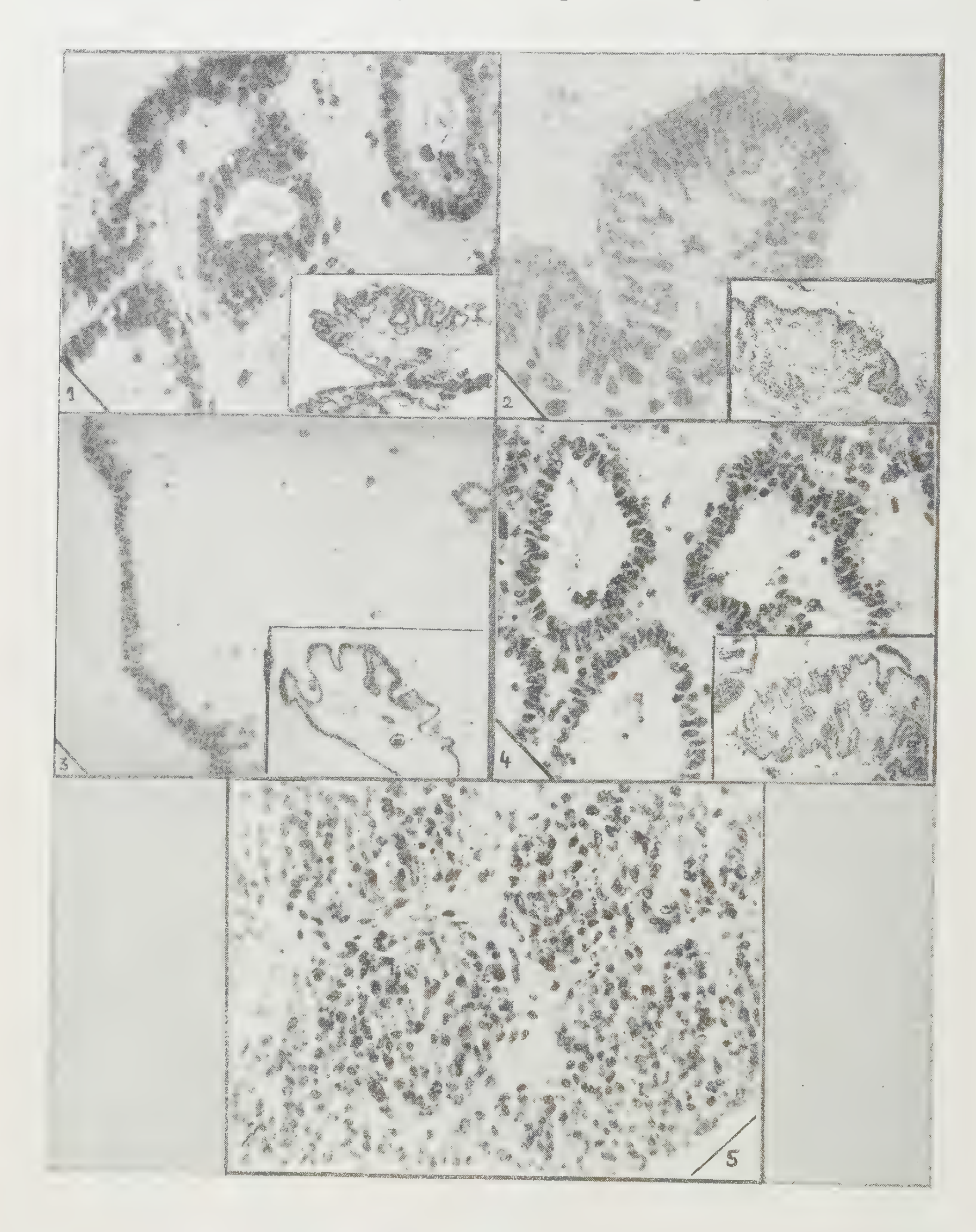
Les fragments d'endomètre sont prélevés par section des replis de la muqueuse d'une corne utérine de Lapine, au 4e, 6e et 7e jour après le coït, fécondant ou non. Les explants de dentelle utérine ainsi obtenus sont placés sur le milieu choisi autant que possible sur la face de section, lavés régulièrement tous les deux jours jusqu'au 14e jour de l'expérience, avec la solution de Ringer contenant quelques gouttes de pénicilline. Un certain nombre de cultures sont fixées à intervalles réguliers et soumises à l'examen histologique.

Résultats obtenus sur 600 cultures. — L'endomètre prélevé sur une Lapine au cours de la pseudo-grossesse ou de la progestation, survit *in vitro* quel que soit le moment du prélèvement.

Sur le milieu standard, au 6e jour de l'expérience, les explants sont constitués d'un chorion conjonctif pauvre en cellules contenant des formations glandulaires réduites, dans la lumière desquelles apparaissent des débris cellulaires. L'épithélium de surface qui a tendance à envelopper tout l'explant est constitué de cellules basses, non ciliées, disposées le plus souvent en une seule couche d'éléments mono ou plurinucléés (*fig.* 1). Les cultures dégénérent ensuite rapidement, les cellules épithéliales survivant les dernières, après la lyse totale des éléments du chorion.

Sur milieu standard enrichi avec du plasma de Lapine castrée, les explants survivent deux fois plus longtemps au moins. Au 10e jour de

l'expérience, les fragments cultivés, incomplètement enveloppés d'un épithélium cilié prismatique pseudo-stratifié par endroits et constitué de grandes cellules dont le noyau est en position apicale, renferment un



chorion dont la richesse en cellules décroît avec le temps et au sein duquel les formations glandulaires présentent des signes de dégénérescence, partielle ou totale (*fig.* 2).

L'addition au milieu standard de plasma d'une Lapine castrée et folliculinisée, provoque une « vésiculisation » rapide et précoce des explants. Deux jours après la mise en culture, l'épithélium endométral constitué d'une ou deux assises de cellules aplaties, enveloppe un chorion œdémateux renfermant de rares éléments cellulaires et des formations glandulaires réduites en voie de disparition (*fig.* 3). Le phénomène s'accentue sans provoquer, dans nos conditions expérimentales, la lyse des cellules de l'épithélium de surface. Les hématies, par contre, qui persistent 8 à 10 jours au niveau des explants cultivés sur un milieu standard, sont rapidement détruites.

La juxtaposition de cristaux d'éthinylœstradiol aux explants d'endomètre cultivés sur le milieu standard enrichi avec le plasma de Lapine castrée, provoque dans des délais comparables une modification du chorion qui devient paucicellulaire. L'épithélium apparaît formé d'éléments cubiques groupés en une seule assise. Les structures glandulaires persistent plus longtemps que dans la série d'explants cultivés sur le milieu au plasma d'animal folliculinisé (*fig.* 4).

L'apport simultané de cristaux d'éthinylœstradiol et de progestérone provoque en 5 ou 6 jours une multiplication intense des éléments épithéliaux. De volumineux boyaux de cellules repoussent les éléments du chorion, l'explant étant entièrement enveloppé par l'épithélium de surface. Les images cellulaires suggèrent l'existence d'une prolifération amitotique intense (*fig.* 5).

La méthode de culture utilisée permet donc de mettre en évidence que l'endomètre de la Lapine prélevé à différents moments de la pseudogrossesse ou de la progestation, survit *in vitro*, conserve ses facultés de réaction à des stimulus hormonaux incorporés au milieu ou apportés directement aux explants sous forme cristallisée.

BIBLIOGRAPHIE.

R. Cron et G. Gey, *Amer. J. Obst. and Gynec.*, **13**, 1927, p. 645.
J. Verne, *C. R. Ass. Anat.*, **30**, 1935, p. 514-520.
E. Wolff et K. Haffen, *J. Exp. Zool.*, **119**, n° 3, 1952, p. 381-404.
Z. Zemkowa, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, **41**, n° 3, 1943, p. 135-136.

(*Laboratoire d'Anatomie générale et d'Histologie, Faculté de Médecine de Bordeaux.*)

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Mise en évidence et étude radiographique de formations gazeuses chez les chrysalides de diverses espèces de Lépidoptères.* Note (*) de MM. **Pierre Thévenard** et **Paul Allegret**, présentée par M. Émile Roubaud.

Chez certaines espèces de Lépidoptères l'étude radiologique des chrysalides a permis de déceler l'existence de nappes gazeuses, localisées dans des conditions différentes selon les types. Elles paraissent intervenir dans le mécanisme de l'éclosion.

L'étude radiologique de l'évolution nymphale de la Mouche bleue de la viande, *Calliphora erythrocephala*, et l'enregistrement cinématographique continu de cette évolution ont mis en évidence l'existence d'une bulle gazeuse de forte taille dans la région thoraco-abdominale de la pupe de ce diptère [1]. Cette bulle gazeuse, rappelons-le, apparaît chez la très jeune pupe, grossit pendant 30 à 35 h, puis se déplace d'avant en arrière dans la région abdominale et disparaît assez rapidement par diffusion du gaz entre les téguments de la nymphe proprement dite et de la pupe.

Une telle formation gazeuse ne semble pas être exceptionnelle chez les Insectes, car nous avons retrouvé des formations analogues et spécifiquement bien déterminées chez diverses espèces de Lépidoptères, mais cette fois au stade nymphal.

Ces formations gazeuses ont été mises en évidence par des séries de radiographies effectuées à divers moments du stade nymphal, de la mue nymphale (transformation de la chenille en nymphe ou chrysalide) à la mue imaginale (transformation de la chrysalide en papillon). De plus, pour l'une des espèces étudiées, *Galleria mellonella* (L.), un enregistrement radiocinématographique continu a été effectué sur un même sujet pendant la totalité du stade nymphal et a permis de contrôler l'évolution complète des formations gazeuses.

Il n'existe pas de formations gazeuses chez toutes les espèces étudiées : chez *Bombyx mori* (L.) comme chez *Euproctis phæorrhoea* (Hw.), des radiographies répétées nous permettent seulement d'observer le réseau trachéen normal. De même, chez *Mamestra brassicæ* (L.) et chez *Orgya antiqua* (L.) la présence de formations gazeuses est improbable.

Par contre, pour d'autres espèces, la présence de volumes gazeux importants et de formes spécifiquement déterminées est indubitable. Ces masses gazeuses sont alors indépendantes du système trachéen qui est bien visible, lui aussi, sur les radiographies, et elles offrent deux aspects distincts : *chez certaines espèces, il existe une seule masse gazeuse de grande surface et de faible épaisseur, formant, chez la nymphe, une sorte de plastron ventral; chez d'autres, le gaz est réparti en un nombre spécifiquement déterminé de bulles sphériques ou ovoïdes.*

Ainsi, une nappe gazeuse formant un plastron thoracique a été observée chez *Pieris brassicæ* (L.) (*fig.* 1). Une formation analogue existe chez *Agrotis pronuba* (L.), identiquement située au niveau du dernier segment thoracique et des premiers segments abdominaux.

La localisation du gaz en bulles indépendantes nous est apparue fréquente; le nombre et la disposition des bulles sont variables d'une espèce à l'autre, mais sont strictement déterminés pour une espèce donnée. Les bulles gazeuses sont toujours situées dans la région abdominale de la chrysalide. Comme le montrent les radiographies, nous avons fréquemment observé une répartition régulière de ces bulles en deux rangées longitudinales.

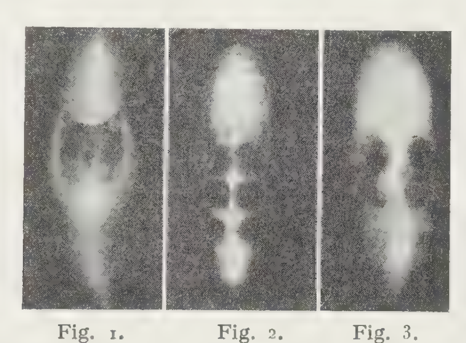


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — *Pieris Brassicæ*. Plastron thoracique gazeux.

Fig. 2. — *Galleria mellonella*. Six bulles gazeuses sphériques, symétriques trois à trois.

Fig. 3. — *Malacosoma neustria*. Huit bulles se recouvrant partiellement.

C'est le cas d'*Ephestia kuehniella* (Z.) chez qui l'on observe 4 bulles sphériques de taille assez minime et de *Galleria mellonella* (L.) (*fig.* 2), espèce pourvue de 6 bulles sphériques et volumineuses. Chez *Lymantrya dispar* (L.) il existe 10 bulles et 12 chez *Stilnoptia salicis* (L.); ces bulles nombreuses sont alors relativement moins volumineuses que les formations sphériques de *Galleria* et elles ont une forme ovoïde.

Enfin, chez *Malacosoma neustria* (L.) (*fig.* 3) nous avons observé 8 bulles sphériques et volumineuses groupées et serrées dans les premiers segments de l'abdomen.

Trois faits doivent être soulignés :

— *D'une part, le nombre et la disposition des formations gazeuses sont fixes pour une espèce donnée et indépendants du sexe;*

— *D'autre part, les formations gazeuses paraissent indépendantes du système trachéen et prennent naissance, en profondeur, dans les tissus de la chrysalide, sans qu'il soit possible de reconnaître une formation préférentielle au voisinage de tel ou tel tissu.*

— *Enfin, l'évolution de ces formations gazeuses paraît suivre un schéma constant quelle que soit l'espèce envisagée.*

En effet, la très jeune chrysalide ne présente jamais de masses gazeuses autres que celles correspondant aux trachées et aux sacs trachéens (organes particulièrement nombreux et volumineux chez *Galleria*).

C'est, au plus tôt, 30 à 40 h après la mue nymphale que les premières bulles gazeuses apparaissent à leur place définitive, au milieu des tissus en cours d'histolyse. Les bulles antérieures sont les plus précoces et atteignent les premières leur taille limite. La période de croissance de ces formations gazeuses est assez brève (12 à 24 h chez *Galleria*) et leur aspect demeure ensuite pratiquement constant pendant toute la période d'histogénèse. Il faut ensuite attendre l'approche de la mue imaginale et même, comme le montre le film réalisé chez *Galleria*, les toutes dernières minutes qui précèdent la sortie du papillon, pour voir disparaître très brusquement ces bulles gazeuses. Le gaz se répand entre les téguments, tégument récent et interne du papillon et tégument externe et ancien de la nymphe.

De nombreux points restent encore à élucider avant de donner une idée complète du rôle de ces formations gazeuses des nymphes de Lépidoptères. La nature et l'origine du gaz accumulé doivent être précisées. De même, le rôle de ce gaz vis-à-vis des tissus voisins et l'effet de l'accumulation gazeuse sur le quotient respiratoire des chrysalides méritent une étude spéciale. Dès à présent, nous pouvons signaler l'un des rôles de ces accumulations gazeuses, rôle qui nous paraît important au moment de la mue imaginale : la diffusion rapide du gaz facilite certainement la séparation des téguments de la nymphe et de l'imago. Ce phénomène est très voisin de celui qui se produit chez *Calliphora* où le gaz isole la nymphe de la paroi de la pupe. L'action de la masse gazeuse n'est certainement pas seule en cause au moment de la mue imaginale et le tégument nymphal est attaqué par le liquide exuvial. Mais il est possible que l'action du liquide exuvial soit moins profonde lorsque la masse gazeuse présente à l'intérieur du corps de l'imago près d'éclore est importante, et cette hypothèse semble en accord avec le fait suivant :

Lors de la mue imaginale, l'exuvie nymphale rejetée est mince et froissée lorsqu'il n'y a pas eu, chez la nymphe, de formations gazeuses (cas de *Bombyx mori* par exemple). Au contraire, dans tous les cas où nous avons décelé une masse gazeuse importante (*Pieris*, *Galleria*, *Lymantria*, *Malacosoma*) l'exuvie nymphale reste rigide et paraît proportionnellement plus épaisse. Notons enfin que, dans ce dernier cas, la nymphe vivante ne paraît pas subir la diminution de volume produite chez *Bombyx* ou *Euproctis* par le télescopage progressif des segments abdominaux.

Ainsi, au cours du stade nymphal, malgré la perte de poids qui est observée pour toutes les espèces de Lépidoptères, les nymphes de certaines

espèces garderaient un volume pratiquement constant par le fait de l'établissement de lacunes gazeuses internes.

(*) Séance du 22 décembre 1958.

(1) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 863 et **237**, 1953, p. 1791.

BIOLOGIE MARINE. — *Sur la croissance saisonnière d'un Téléostéen abyssal mesurée par l'activité phosphatasique des écailles.* Note (*) de M. **René Motais**, présentée par M. Louis Fage.

La croissance des poissons osseux s'opère par poussées successives, les périodes d'allongement, généralement printanières, alternant avec des périodes de repos en hiver. Le déterminisme de ce développement discontinu, bien qu'étudié expérimentalement par de nombreux auteurs, n'est pas entièrement élucidé. Il ressort cependant de l'ensemble des travaux que la température reste la cause essentielle responsable de ces cycles. Rappelons toutefois, qu'Audigé (1), maintenant pendant quatre années consécutives trois Téléostéens d'eau douce à température constante, observe une croissance saisonnière. Ce fait a été confirmé par Brown (2) sur la Truite.

Il est permis de se demander ce que devient la croissance d'un Téléostéen abyssal, vivant dans un milieu pratiquement stable (température, luminosité, salinité). Soulignons au passage l'importance de ces trois facteurs sur le système endocrinien dont le rôle dans le développement somatique est déterminant (rappelons, en particulier, l'influence de la température sur l'activité des stimulines hypophysaires). A notre connaissance aucune étude de ce genre n'a été poursuivie.

Les méthodes classiques (courbes de fréquence, marquage, élevage) ne sont pas applicables à l'étude de la croissance des poissons abyssaux (engins de pêche trop sélectifs, survie impossible). Nous avons eu recours à un « test biochimique ». Roche et Collet (3), en effet, ont montré l'importance de la phosphatase du squelette des poissons dans l'ostéogénèse : l'existence dans les os ou les écailles d'une activité phosphatasique intense est caractéristique d'une calcification rapide, alors qu'inversement l'activité est faible dans un os se développant lentement. L'activité phosphatasique évolue donc parallèlement aux processus saisonniers de croissance.

Nous avons étudié la teneur en phosphatase des écailles frontales de *Trachyrinchus trachyrinchus* Risso (famille des *Macruridæ*) pêchés au large de Nice de 1955 à 1958 sur des fonds de 800 à 1000 m. La méthode mise en œuvre consiste à faire agir 100 mg d'écaille pendant 18 h à 37° sur 12 ml d'une solution à 1,016 % de β-glycérophosphate de sodium pur additionné de 0,02 ml de soude N/5 pour pH 9,0. Les phosphates libérés sont dosés par la méthode de Briggs-Robinson (mesure colorimétrique).

Les valeurs moyennes des résultats obtenus sont rapportées dans le tableau ci-dessous.

Variations saisonnières de l'activité phosphatasique des écailles frontales de Trachyrinchus trachyrinchus *des classes annuelles* IV *et* V.

Mois de capture.	Activité phosphatasique (mg de P libéré × 100).
Janvier à mars	1,6
Avril à mai	1,6 à 2
Juin-juillet	2,4 à 3,1
Août-septembre	1,6 à 2,2
Octobre à décembre	1,6

L'examen de nos résultats justifie les conclusions suivantes :

1° La fixité du milieu, caractéristique de la zone abyssale, n'entraîne pas chez les Téléostéens qui y vivent une croissance continue. Cette constatation et la relation étroite existant entre le développement du squelette et certains organes (élaboration des produits sexuels, fonte des graisses) que nous avons mis en évidence chez le *trachyrinchus* (4) impliquent l'existence d'une activité endocrinienne cyclique.

2° La durée de la période de croissance semble assez étendue (d'avril à septembre avec maximum en été) par rapport à ce qu'on rencontre chez les formes côtières, mais comparée à la Sardine, l'activité phosphatasique est moins intense, donc la croissance moins brutale.

3° L'étude biométrique nous a montré une croissance relative de la région céphalique beaucoup plus importante dans la classe III que dans les classes IV, V et VI. Or, en mai, par exemple, nous observons une activité phosphatasique de 2,7-2,8 pour la classe III au lieu de 1,6-2, et en juin de 4,0-4,4 au lieu de 2,4-3,1.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) P. Audige, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 287.

(2) M. E. Brown, *J. Exptl. Biol.*, 22, 1946, p. 130-144.

(3) J. Roche et J. Collet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 22, 1940, p. 245-262.

(4) Les données biologiques de cette Note seront analysées dans un Mémoire à paraître au *Bulletin de l'Institut Océanographique* de Monaco.

(*Laboratoire du Musée Océanographique de Monaco.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la composition des venins des Hydrophiidés.* Note de MM. **Michel Barme** et **Jacques Detrait**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les venins des *Hydrophiidés* capturés dans le Sud Viet-Nam sont plus toxiques que la plupart des venins des serpents terrestres. Essentiellement neurotoxiques, ils sont également hémolysants et anticoagulants. Enfin, ils contiennent une hyaluronidase. Des antigènes communs à ces venins ont été mis en évidence par des méthodes *in vivo* et *in vitro*.

H. A. Reid ([1]) a récemment insisté sur le danger que représentent les *Hydrophiidés* pour les populations côtières d'Asie. Une enquête menée en Malaisie l'a conduit à évaluer le nombre annuel des victimes de ces serpents à 10 % des pêcheurs malais. Parmi les sujets mordus, la mortalité atteint 30 %.

En raison de l'isolement des villages de pêcheurs et des superstitions qui interdisent aux habitants d'évoquer les morsures des serpents marins, l'envenimation de l'Homme par le poison des *Hydrophiidés* était mal connu jusqu'à ces dernières années.

Près du village de Phan Ri, situé dans le Sud Viet-Nam, l'un d'entre nous ([2]) a capturé plusieurs centaines de serpents marins appartenant à sept des treize genres signalés en Indochine par R. Bourret ([3]). Leur venin à l'état frais est un liquide légèrement visqueux; lorsqu'il est déshydraté, il forme des paillettes jaunes, ou blanches pour le genre *Enhydrina*. Chaque serpent fournit en moyenne 10 mg de venin sec, mais la quantité de venin recueillie peut varier de 0,5 à 16 mg suivant les individus ou les espèces considérés.

Nous résumons ci-dessous les résultats de nos recherches sur ces venins.

1. *Toxicité pour l'animal.* — Les venins des *Hydrophiidés* que nous avons utilisés étaient beaucoup plus toxiques que la plupart des venins des serpents terrestres. Les doses minimumes mortelles (D. M. M., 100 %) pour le Lapin et la Souris inoculés par la voie veineuse sont indiquées dans le tableau suivant où elles sont comparées avec celles de deux des serpents terrestres les plus redoutés : *Naja naja* et *Naja haje*.

	Enhydrina schistosa (μg).	*Hydrophis* (μg).	*Kolpophis annandalei* (μg).	*Lapemis hardwickii* (μg).	*Naja naja* ([4]) (μg).	*Naja haje* ([5]) (μg).
Lapin (kg).......	26	85	–	40	200	600
Souris de 20 g....	4	8	15	5	10	20

Le tableau clinique de l'envenimation expérimentale du Lapin rappelle celui de la curarisation : l'animal présente une hypotonie des muscles de la nuque, puis une paralysie progressive de ses membres antérieurs, puis postérieurs. La mort est provoquée par une paralysie respiratoire.

2. *Propriétés enzymatiques* in vitro. — Les venins d'*Hydrophiidés* que nous avons étudiés *in vitro* ont des propriétés enzymatiques comparables à celles du venin de *Cobra*, mais ils sont cependant moins actifs. Ils lysent 1 ml d'une suspension à 5 % d'hématies de cheval à des doses variant entre 0,75 et 1 μg, alors que, dans les mêmes conditions expérimentales, la dose minimume hémolysante du venin de *Cobra* est de 0,015 μg [E. Cesari et P. Boquet ([4])]. Nous avons évalué à 25 μg les doses minimumes des venins de *Lapemis* et d'*Hydrophis* capables d'inhiber la coagulation de 2 ml de

plasma frais citraté et recalcifié, ce qui traduit une activité anticoagulante égale à celle du venin de *Cobra* telle qu'elle a été définie par E. Cesari et P. Boquet ([4]). Par contre, 2 500 μg de venin d'*Enhydrina* ont été nécessaires pour empêcher la coagulation du plasma dans la même série de nos expériences.

Ces venins ne semblent pas renfermer de cholinestérase, ni de *l*-acide-amino-oxydase, la recherche de la première enzyme étant faite par la méthode de Stedman ([6]) et celle de la seconde par la méthode décrite par E. Zeller ([7]). Ils ne contiennent qu'une faible quantité d'hyaluronidase. Traduite en unités de réduction d'opacité (T. R. U.) par milligramme de venin sec, leur aptitude à hydrolyser l'acide hyaluronique peut être exprimée par les valeurs suivantes : 4,6 pour le venin de *Lapemis*, 6,7 pour celui d'*Enhydrina* et 2,5 pour celui d'*Hydrophis*. Nous avons constaté comparativement que l'activité du venin de *Cobra* atteignait dans les mêmes conditions 30 à 50 T. R. U.

3. *Propriétés antigéniques.* — Le pouvoir neutralisant d'un échantillon de sérum prélevé sur un cheval immunisé contre le venin de *Lapemis hardwickii* a été mesuré par la technique classique qui consiste à injecter, par voie veineuse, à des souris de 20 g, des mélanges en proportions variables de venin et de sérum : 1 ml de ce sérum neutralise 80 μg de venin homologue, soit 16 doses minimumes mortelles pour ces rongeurs. Dans les mêmes conditions, le même sérum neutralise 24 μg, soit 6 D. M. M. de venin d'*Enhydrina*, 60 μg, soit 7,5 D. M. M. de venin d'*Hydrophis* et 120 μg, soit 11 D. M. M. de venin de *Kolpophis*. Ces résultats démontrent qu'il existe une communauté antigénique entre les venins des *Hydrophiidés* que nous avons étudiés. Une parenté antigénique peut également être mise en évidence entre ces venins et le venin de *Naja naja* : en effet, le sérum anti-venin de *Lapemis*, à la dose de 1 ml, neutralise 40 μg, soit 4 D. M. M. de ce venin.

Dans le même ordre de faits, cette communauté antigénique a été démontrée *in vitro* par la méthode d'Ouchterlony : mis en présence d'une solution de venin de *Lapemis*, le même immun-sérum a donné naissance, dans un milieu gélifié, à trois lignes opaques bien distinctes. Dans les mêmes conditions, les venins d'*Enhydrina* et d'*Hydrophis* forment un précipité réparti en deux lignes distinctes. Un précipité de faible intensité et comprenant deux zones s'est également formé en mettant en contact un sérum antivenin de *Cobra* et une solution de venin de *Lapemis*. Au contraire, nous n'avons observé aucune précipitation lorsqu'on substitue au sérum antivenin de *Cobra* les sérums antivenins de *Bitis*, d'*Ancistrodon*, d'*Echis* ou de *Naja nigricollis*.

Des constatations identiques ont été faites en faisant réagir le même sérum antivenin de *Lapemis* sur des fractions des venins d'*Hydrophiidés*

obtenues par électrophorèse selon la méthode de P. Grabar et C. A. Williams ([8]).

Conclusion. — Les *Hydrophiidés* se caractérisent par la très grande toxicité de leur venin qui se comporte *in vivo* comme un poison neurotoxique. Malgré une discrète parenté antigénique avec le venin de *Cobra* révélée par la technique d'Ouchterlony, les venins d'*Hydrophiidés* ne sont pratiquement neutralisés *in vivo* que par un sérum spécifique. Cette spécificité des antigènes neurotoxiques élaborés par les *Hydrophiidés* explique les échecs du traitement de l'envenimation par les serpents marins lorsqu'on utilise comme agent neutralisant le sérum antivenin de *Cobra*. En raison du nombre des accidents provoqués par les *Hydrophiidés*, ces faits démontrent l'importance que présente la préparation d'un sérum multivalent capable de neutraliser spécifiquement les venins des serpents marins d'Extrême-Orient.

(1) H. A. Reid et K. J. Lim, *Brit. Med. J.*, 11, 1957, p. 1266.
(2) M. Barme, *Bull. Soc. Path. Exotique*, 51, 1958, p. 258.
(3) R. Bourret, *Les Serpents marins de l'Indochine française*, Hanoï, 1934.
(4) E. Cesari et P. Boquet, *Ann. Inst. Pasteur*, 56, 1936, p. 511.
(5) Y. Izard et P. Boquet, *Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, p. 959.
(6) E. Stedman, E. Stedman et L. H. Eason, *Biochem. J.*, 26, 1932, p. 2065.
(7) E. A. Zeller, *Adv. Enzymol.*, 8, 1948, p. 477.
(8) P. Grabar et C. A. Williams, *Bioch. and Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.

(*Institut Pasteur, Garches.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de quelques activités enzymatiques de divers types morphologiques de formes* L *stables dérivées du* Proteus P 18. Note (*) de MM. **Paul Mandel, Franco Feo,** Mlle **Monique Sensenbrenner** et M. **Tullio Terranova,** présentée par M. René Fabre.

L'activité aldolasique et les activités déshydrogénasiques en présence de lactate, de fumarate, de pyruvate et de succinate, s'avèrent les plus élevées pour les formes petites. L'hétérogénéité métabolique des divers types de formes L se trouve ainsi confirmée et précisée.

Au cours de recherches antérieures ([1]), nous avons mis au point une technique de culture de Formes L (F. L.) stables en suspension dans un milieu hypertonique, afin de pouvoir récolter des quantités de microorganismes suffisantes pour des recherches métaboliques. Comme les F. L. représentent une population hétérogène, il convient de séparer les espèces morphologiques de diverses tailles avant d'étudier leur métabolisme. Cela, croyons-nous, est une condition essentielle pour mieux saisir l'activité métabolique et la signification des F. L. Une méthode de séparation de

quatre fractions des F. L. a été mise au point et décrite ailleurs ([1]), ([2]). La fraction I comporte des formes « grandes » constituées par des éléments de 7,6 μ ± 1 et un faible pourcentage de formes de 11,4 μ ± 2. La fraction II contient les éléments de taille moyenne 3,8 ± 0,7 et la fraction III des formes petites (1,9 μ ± 0,1) avec des rares éléments de 3,8 μ ± 0,7.

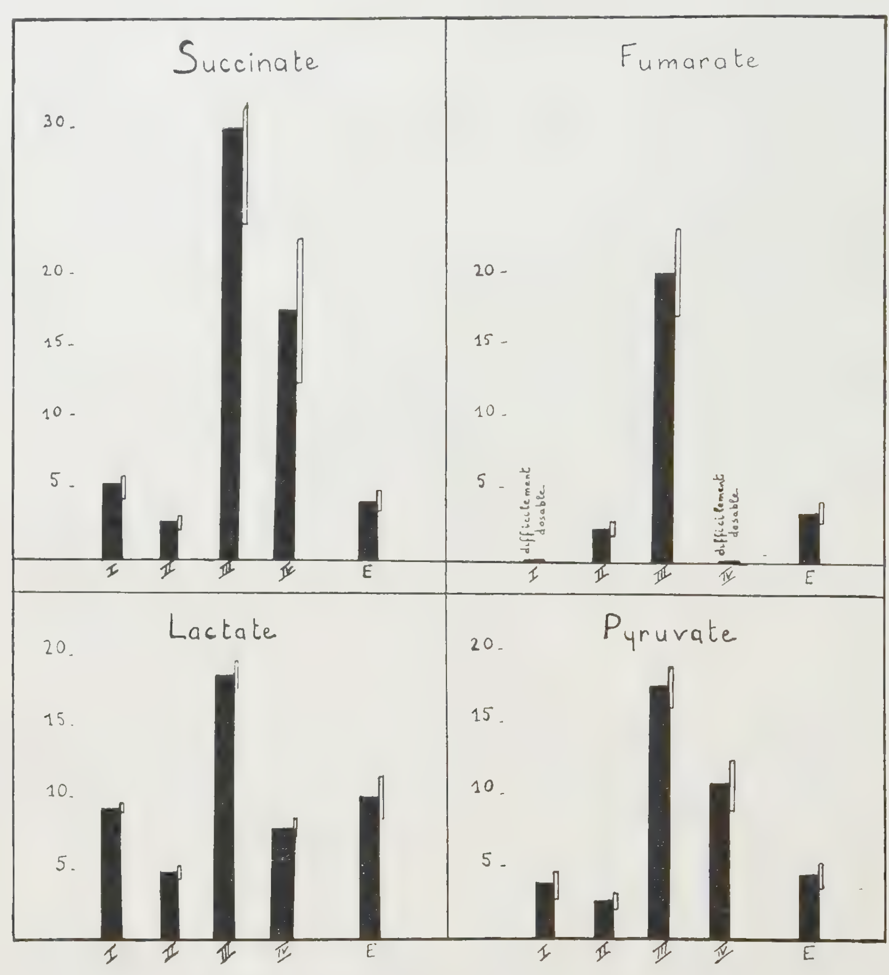


Fig. 1. — Activité déshydrogénasique des quatre fractions des formes L, en présence de divers substrats. Valeurs en microgrammes de formazan par microgramme de P. A. D. N. par heure. Formes grandes (I), formes moyennes (II), formes petites (III), formes naines (IV) et culture totale (E).

Enfin la fraction IV est constituée par des formes naines punctiformes ou invisibles au microscope et quelques éléments de la fraction III qu'il est difficile d'éliminer entièrement.

L'étude de la consommation d'oxygène des formes de diverses tailles nous a révélé que la quantité moyenne d'oxygène consommé, rapportée à 10^{-3} mg d'acide désoxyribonucléique (A. D. N.) était la plus élevée pour la fraction contenant les éléments petits (fraction III) alors que les

valeurs trouvées pour les formes géantes étaient nettement inférieures. En ce qui concerne les formes naines, la consommation d'oxygène s'est avérée nulle ou du moins non mesurable dans nos conditions expérimentales [2].

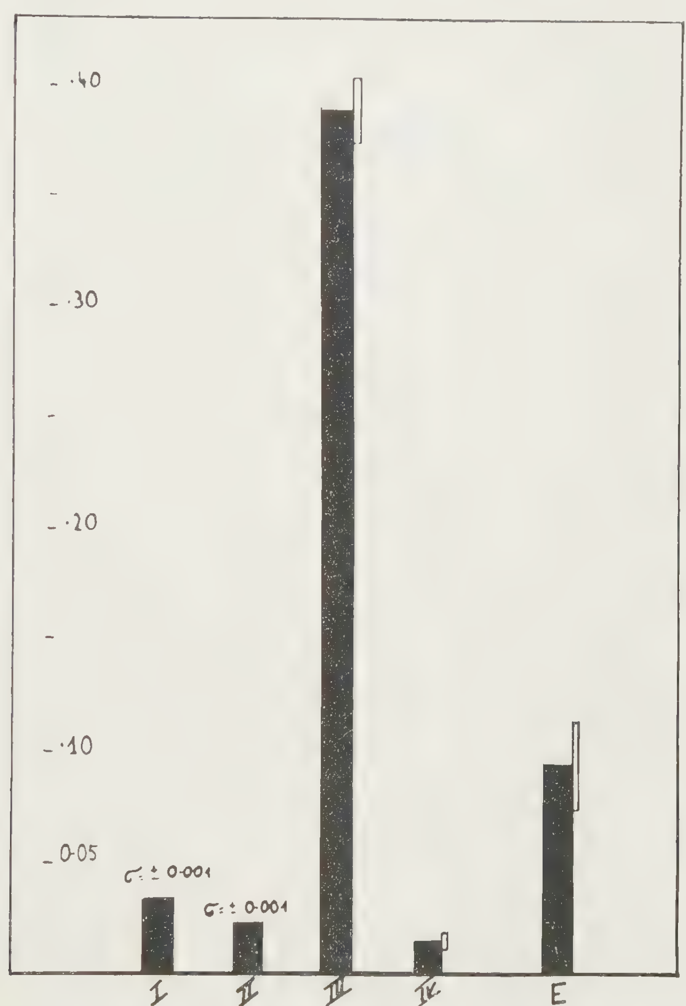


Fig. 2. — Activité aldolasique des diverses fractions des formes L. Valeurs en moles F. D. P. scindées par heure $\times 10^{-6}$ et rapportées à 1 μg d'A. D. N. des microorganismes. Les colonnes correspondent aux diverses fractions comme pour la figure 1.

Devant ces faits, il nous a paru intéressant d'examiner de plus près quelques activités enzymatiques des F. L. de diverses tailles. Nous avons déterminé l'activité déshydrogénasique des quatre fractions, en présence de lactate, de pyruvate, de succinate et de fumarate.

Les essais étaient effectués en tubes de Thunberg sous vide. Chaque tube contenait 0,5 ml de substrat 0,2 M, 0,5 ml de chlorure de triphényltétrazolium (TTC) et 2 ml de suspension de microorganisme (correspondant à environ 4 mg de protéine) dans une solution tampon phosphate 0,1 M à pH $7,4 \pm 0,1$. On laisse incuber pendant une heure à 37°C.

La coloration rouge du formazan a été déterminée selon la technique de Kun et Abood ([3]) au spectrophotomètre « Unicam SP 600 » à 490 mμ et les valeurs rapportées à 10^{-3} mg de P. A. D. N.

Nous avons également étudié l'activité aldolasique avec la technique de Sibley et Lehninger ([4]) comme suit :

Chaque tube contenait 1 ml de solution tampon trihydroxyaminométhane 0,1 M à pH 8,6 ± 0,1, 0,25 ml d'hydrazine 0,56 M, 0,25 ml d'hexose diphosphate 0,05 M, 0,25 ml de suspension de microorganisme. On laisse incuber une heure à 38°C. La réaction est bloquée avec 2 ml d'acide trichloracétique (TCA) à 10 %. Les trioses formés sont déterminés sur 1 ml de surnageant-TCA. Les lectures sont effectuées à 570 mμ. Pour l'essai témoin, on ajoute l'hexose diphosphate après l'addition du TCA.

Les résultats de nos essais sont représentés dans les figures.

Il ressort de l'examen de ces figures que, pour tous les substrats, l'activité déshydrogénasique est la plus élevée avec la fraction III (formes petites). Les valeurs fournies par la fraction I nettement inférieures à celles de la fraction III, sont dans la plupart des cas supérieures à celles de la fraction II. La fraction IV manifeste une activité relativement importante en présence de lactate, pyruvate et de succinate, mais extrêmement faible, non mesurable en présence de fumarate.

L'activité aldolasique est également de loin la plus élevée pour la fraction III et la plus faible avec la fraction IV.

Ainsi se confirme par une étude enzymatique plus détaillée, l'activité métabolique prédominante de la fraction III. Les formes naines accusent des activités enzymatiques variables selon le substrat. Il convient cependant de souligner les valeurs très faibles de l'aldolase, et l'activité déshydrogénasique pratiquement nulle en présence de fumarate. L'ensemble de ces constatations est en bon accord avec des résultats antérieurs ([2]).

(*) Séance du 10 novembre 1958.

([1]) P. Mandel, T. Terranova et M. Sensenbrenner, *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 1469.
([2]) P. Mandel, T. Terranova, N. Sensenbrenner et F. Feo, *Nature* (sous presse).
([3]) E. Kun et L. G. Abood, *Science*, **109**, 1949, p. 144.
([4]) J. A. Sibley et A. L. Lehninger, *J. Biol. Chem.*, **177**, 1949, p. 859.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Présence dans les graisses du foie d'une substance inhibitrice de la déshydratation de la vitamine* A_1 *alcool.* Note de M. **Marcel Cormier** et Mme **Jacqueline Lesage**, présentée par M. René Fabre.

La vitamine A_1 alcool, en solution dans l'éther de pétrole, se déshydrate lentement en présence de déshydratants doux (SO_4Zn, 7 OH_2). Cette déshydratation peut être inhibée par un constituant des lipides extraits du foie de divers animaux.

La présence d'anhydrovitamine A_1 n'est généralement pas signalée parmi les dérivés naturels retirés des graisses des vertébrés. Toutefois Barua et Morton [1] en 1949, par chromatographie sur alumine de l'huile de baleine et élution du chromatogramme par l'éther de pétrole, montrèrent que les premières fractions contenaient de l'anhydrovitamine A_1 en quantité extrêmement faible, de l'ordre de 2 % de la quantité de vitamine A_1 alcool contenue dans les graisses.

En appliquant une technique chromatographique sur alumine identique à celle des auteurs précédents, nous n'avons jamais pu déceler la présence d'anhydrovitamine A_1 dans les graisses extraites des foies de rat, lapin, morue, merlan, maquereau ou poussin ni constater la formation de ce corps par passage sur la colonne d'alumine de la vitamine A_1 alcool en solution dans l'éther de pétrole purifié et neutre (É 34-36°). Mais si la dissolution de la vitamine A_1 alcool est faite dans l'éther de pétrole acidifié, le spectre est immédiatement modifié et les premières fractions du chromatogramme contiennent de l'anhydrovitamine A_1. C'est que la déshydratation de la vitamine A_1 alcool est extrêmement facile *in vitro*. Elle fut obtenue dès 1932 par J. R. Edisbury [2] en traitant la vitamine A_1 alcool par l'acide chlorhydrique gazeux dissous dans l'alcool éthylique. En 1943, P. Meunier [3], d'une part, et Schantz, d'autre part [4], en établirent la formule de constitution et les principales propriétés. En particulier, l'anhydrovitamine A_1 présente des bandes d'absorption à 331, 371, 391 mμ et les valeurs correspondantes E (1 %, 1 cm) sont respectivement de 2 500, 3 650, 3180. La vitesse de la réaction de déshydratation peut être diminuée si l'on utilise des solutions d'alcool ou d'éther de pétrole chlorhydrique très diluées ou des déshydratants doux dont le plus maniable nous a paru être le sulfate de zinc (SO_4Zn, 7 OH_2) pulvérisé. Mais, fait remarquable, si l'on utilise comme source de vitamine A_1 des matières grasses extraites du foie, par exemple l'huile de foie de morue, la déshydratation ne se produit pas. Nous avons été ainsi amenés à penser que l'huile de foie de morue pouvait contenir une substance capable de retarder ou même d'inhiber la déshydratation de la vitamine A_1 alcool *in vitro*.

Déshydratation de la vitamine A_1 *alcool en présence de* SO_4Zn, 7 OH_2. — Si, à des solutions préparées en dissolvant 800 μg de vitamine A_1 alcool cristallisée et 1 mg d'α-tocophérol dans 100 ml d'éther de pétrole neutre (É 34°) on ajoute des doses croissantes de SO_4Zn, 7 OH_2 pulvérisé, on constate l'apparition d'anhydrovitamine A_1. La quantité d'anhydrovitamine A_1 produite est proportionnelle à la quantité de sulfate de zinc ajoutée et dépend du temps de contact. Si, par exemple, on opère en présence de 2 % de SO_4Zn, 7 OH_2 la transformation est assez lente et se poursuit pendant plusieurs jours. Nous procédons chaque jour, pendant

six jours, à la chromatographie sur alumine Brockmann d'une quantité déterminée des solutions précédentes et nous suivons les modifications du spectre d'absorption des premières fractions d'élution du chromatogramme par l'éther de pétrole au spectrophotomètre de Beckman. On voit apparaître assez rapidement les trois bandes d'absorption caractéristiques de l'anhydrovitamine A_1. La bande d'absorption à 391 mμ étant toujours la mieux définie, nous calculons la quantité d'anhydrovitamine A_1 apparue d'après la valeur de l'extinction à cette longueur d'onde.

Formation d'anhydrovitamine A_1 *en présence de* 2 % *de* SO_4Zn, 7 OH_2.

Nombre de jours	1.	2.	3.	4.	5.	6.
e(391 mμ)	0,148	0,227	0,257	0,337	0,381	0,435
Anhydrovitamine A_1 formée (μg)	46	71	80	106	112	137

Déshydratation de la vitamine A_1 *alcool en présence de lipides extraits du foie de divers animaux.* — Des foies frais de rats, poussins, morues, merlans et maquereaux sont traités avec toutes les précautions habituelles par le sulfate de sodium anhydre et le chloroforme pour en extraire les lipides. Des doses croissantes de graisses ainsi obtenues, soient 4, 8, 20, 40, 200 et 400 mg, sont ajoutées à 100 ml de solutions de vitamine A_1 alcool (800 μg) en présence de 2 % de SO_4Zn, 7 OH_2 préparées comme dans les expériences précédentes. L'examen spectrophotométrique des premières fractions obtenues après chromatographie sur alumine Brockmann montre qu'il suffit de 4 mg de graisses de foie de rat dissoutes dans 100 ml de solution de vitamine A_1 alcool pour inhiber ou retarder la déshydratation de la vitamine A_1 pendant six jours. Il faut 40 mg de graisses de foie de poussin, 200 mg d'huile de foie de morue, 300 mg d'huile de merlan et 400 mg d'huile de maquereau pour obtenir le même résultat ainsi que le montre le tableau suivant :

Quantité d'anhydrovitamine A_1 (*en* μg) *produite par* SO_4Zn, 7 OH_2 *en présence de lipides extraits des foies* (*en* mg) *pour* 100 ml *de solution renfermant* 800 μg *de vitamine* A_1 *alcool.*

	Rat.	Poussin.		Morue.		Merlan.		Maquereau.	
Jours.	4 mg.	4 mg.	40 mg.	4 mg.	200 mg.	40 mg.	300 mg.	40 mg.	400 mg.
1	0	18,8	0	33,6	0	12,2	0	47,1	0
2	2,8	38,9	2,8	58,1	3,1	30,8	2,8	65,1	2,2
3	3,7	62,8	4,7	86,4	6,2	39,3	3,1	107,8	3,1
4	4,3	82,3	8,4	108,4	11,5	44,6	3,7	138,3	4,2
5	5,2	102,2	9,4	134,5	13,5	56,6	4,7	176,1	6,5
6	6,6	128,6	11,6	163,5	14,7	68,6	6,8	213,8	8,4

Après saponification des lipides précédents, les acides gras ne montrent aucune action inhibitrice sur la déshydratation de la vitamine A_1, alcool;

l'insaponifiable, au contraire, possède de manifestes propriétés inhibitrices de la déshydratation.

Les lipides extraits du foie de rat, poussin, morue, merlan, maquereau possèdent donc une action retardatrice et, à doses suffisantes, inhibitrice de la déshydratation *in vitro* de la vitamine A_1 alcool.

(1) R. K. Barua et R. A. Morton, *Biochem. J.*, 45, 1949, p. 308.
(2) J. R. Edisbury et al., *Biochem. J.*, 26, 1932, p. 1164.
(3) P. Meunier, R. Dulou et A. Vinet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 25, 1943, p. 371.
(4) E. M. Schantz et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 901.

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie de Rennes.*)

IMMUNOLOGIE. — *Comparaison entre l'immunité spécifique obtenue, au moyen d'anatoxine staphylococcique additionnée ou non d'hespéridine phosphorylée.* Note (*) de M. **Rémy Richou** et Mme **Henriette Richou**, transmise par M. Gaston Ramon.

Après avoir constaté que l'hespéridine phosphorylée jouait le rôle de substance adjuvante de l'immunité quand elle était ajoutée aux vaccins antityphiques et antipertussis (1), Moss, Beiler et Martin ont montré qu'il en était de même lorsqu'elle était ajoutée, soit à des vaccins préparés à partir du virus PR 8 de l'influenza et du virus Columbia SK, soit aux anatoxines diphtérique et tétanique (2).

Dans des essais récents nous avons recherché si l'addition d'hespéridine phosphorylée (3) à l'anatoxine staphylococcique permet d'obtenir, chez le Lapin, une immunité spécifique d'un degré plus élevé que celle engendrée par les injections d'anatoxine seule.

Tableau I.

Antigène injecté.	Nos des lapins.	Titre antitoxique (en unités).
Anatoxine staphylococcique seule......	50	+ 5- 7
	54	+ 5- 7
	56	+ 7-10
	60	+15-20
	Mélange	+ 7-10
Anatoxine staphylococcique + 4% d'hespéridine phosphorylée...	62	+ 5- 7
	64	+ 7-10
	66	+15-20
	68	+ 5- 7
	Mélange	+ 7-10

Huit lapins, dont le sérum ne renfermait aucune trace d'antitoxine staphylococcique d'origine naturelle, ont été répartis en deux séries.

Les lapins de la première série ont reçu, à quatre jours d'intervalle,

trois injections de 1, 2 et 4 ml d'une anatoxine staphylococcique titrant 15 unités antigènes au centimètre cube.

Ceux de la deuxième série ont reçu également, dans les mêmes conditions, trois injections de 1, 2 et 4 ml de la même anatoxine additionnée de 4 % d'hespéridine phosphorylée.

Tous les animaux ont été saignés sept jours après la dernière injection d'anatoxine, et l'antitoxine staphylococcique a été titrée, par la méthode hémolytique, dans les mélanges des sérums de chaque série et dans chaque sérum séparément.

Le tableau I rend compte des résultats obtenus.

Dans une deuxième série d'essais, 12 lapins, dépourvus d'immunité antistaphylococcique naturelle, ont reçu à quatre jours d'intervalle trois injections de 1, 2 et 4 ml d'une anatoxine titrant 10 unités antigènes au centimètre cube, seule ou additionnée de 6 % d'hespéridine phosphorylée.

Ils ont été saignés sept jours après la dernière injection d'anatoxine et l'antitoxine staphylococcique a été recherchée dans chaque sérum séparément et dans les mélanges des sérums de chaque série.

Les résultats obtenus sont enregistrés dans le tableau II.

Tableau II.

Antigène injecté.	Nos des lapins.	Titre antitoxique (en unités).
Anatoxine staphylococcique seule......	31	+ 2- 3
	33	+ 7-10
	35	+20-30
	37	+ 1- 2
	41	+ 5- 7
	Mélange	+ 7-10
Anatoxine staphylococcique + 6% d'hespéridine phosphorylée...	45	+20-30
	47	+10-15
	51	+10-15
	55	+ 3- 5
	Mélange	+10-15

Il n'apparaît, à l'examen de ces résultats, aucune différence notable entre les taux d'antitoxine spécifique obtenus chez le Lapin au moyen d'injections d'anatoxine staphylococcique seule ou additionnée de 4 ou 6 % d'hespéridine phosphorylée. Dans les conditions de nos essais, l'hespéridine phosphorylée ne s'est donc pas comportée comme une bonne substance adjuvante et stimulante de l'immunité.

D'ailleurs les réactions locales, produites au point d'injection de l'anatoxine additionnée d'hespéridine, étaient très faibles.

Or on sait, depuis les travaux de G. Ramon, que l'augmentation du

taux antitoxique, sous l'influence des substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité, est due justement à la réaction locale plus ou moins importante qu'elles produisent, laquelle, en retardant l'absorption de l'antigène, permet sa meilleure utilisation par l'organisme.

(*) Séance du 5 janvier 1959.

(1) G. J. Martin, J. N. Moss et J. M. Beiler, *Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med.*, 84, 1953, p. 305; *Bact. Proc.*, 65, 1954.

(2) J. N. Moss, J. M. Beiler et G. J. Martin, *Journal of Immunology*, 76, 1956, p. 363.

(3) L'hespéridine phosphorylée que nous avons utilisée nous a été procurée par le Docteur Jack. N. Moss.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Géologie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Charles Mauguin* :

En première ligne...........	M. **Jean Wyart**.
En deuxième ligne..........	M. **Jean Orcel**.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*....	MM. **Camille Arambourg**. **Louis Glangeaud**. **Jean Goguel**. **Henri Termier**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 15 m.

L. B.